

Aus dem Forschungsinstitut für marine Geowissenschaften GEOMAR

**Rezente submarine Barytbildung  
im Derugin Becken (Ochotskisches Meer):**  
Geochemische Prozesse  
an aktiven Fluidaustrittsstellen

von

**Sandra Marianne Bollwerk**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

---

Kiel 2002

## Kurzfassung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen an Cold Vent-beeinflussten Sedimenten, Porenwässern und Mineralpräzipitaten des Derugin Beckens vorgestellt, einer 1500–1800 m tiefen Depression im Ochotskischen Meer. Die Fluidaustrittsstellen befinden sich in etwa 1500 m Wassertiefe, entlang einer E-W verlaufenden morphologischen Erhebung, und sind charakterisiert durch beeindruckende, großflächige Barytablagerungen ( $\text{BaSO}_4$ ) in Assoziation mit chemoautotrophen Lebensgemeinschaften (z. B. *Calyptogen* sp. und *Acharax* sp.), die auf eine rezente Aktivität der Quellen hinweisen.

Porenwasseranalysen ergaben, dass die aufsteigenden Fluide durch hohe Methankonzentrationen und extrem hohe Bariumkonzentrationen (bis zu 2 mM) gekennzeichnet sind. Die durch die aufsteigenden Fluide verursachte anaerobe Methanoxidation führt zu einer Abnahme der Sulfatkonzentration mit einer parallelen Zunahme der Sulfidkonzentration und damit zu einer Verschiebung der Sulfateindringtiefe. Bei einer Verschiebung der Sulfateindringtiefe bis an die Sedimentoberfläche kommt es durch das Zusammentreffen der Ba-reichen Fluide mit dem Meerwassersulfat spontan zur Ausfällung der Baryte. Erhöhte Isotopenkonzentrationen des Sulfats ( $\delta^{34}\text{S}$ : +21,0 bis +40,1 ‰ CDT;  $\delta^{18}\text{O}$ : +8,7 bis +15,9 ‰ SMOW) belegen eindeutig einen wesentlichen Einbau von Meerwassersulfat in das  $\text{BaSO}_4$ -Gitter, das, je nach der Stärke der Vent-Aktivität, durch mikrobielle Sulfatreduktion beeinflusst wurde. Zusätzlich ist, ausgehend vom Wert des Meerwassersulfats, die Erhöhung beider Isotopen ein Indiz für die Existenz von Cold Vents im Untersuchungsgebiet.

Über die Anwendung eines Transport-Reaktions-Modells kann für ein Randgebiet (Sedimentkern SL32-2, 600 cm) eines aktiven Vent-Feldes die Fluidaufstiegsgeschwindigkeit (0,09 cm/a), die Größenordnung der Methankonzentration an der Kernbasis (etwa 30 mM), die Rate der Sulfatreduktion und Methanoxidation ( $20 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ) sowie die Rate der Barytausfällung ( $0,7 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ) und des beteiligten Strontiumanteils bei dieser Ausfällung ( $9 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ) bestimmt werden. Über das Modell kann darüber hinaus eine Mindest-Fluidgeschwindigkeit (20 cm/a) und ein Mindestwert für den benthischen Bariumfluss ( $24,5 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ) für das aktive Zentrum abgeschätzt werden.

Über eine Abschätzung der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der Baryte ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ : 0,708589–0,708830) kann das Fluidalter zum Zeitpunkt der Barytpräzipitation in das Miozän gelegt werden.

Anhand der Equilibrierungstemperatur (15 bis 60°C) wird die Quelltiefe der Fluide auf 0,5 bis 2 km festgelegt, was ebenfalls durch die erhöhten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (–0,05 ‰ SMOW) und verarmten  $\delta\text{D}$ -Werte (–7,0 ‰ SMOW) des Porenwassers bestätigt wird, die auf eine Entwässerung von Tonmineralen im Quellgebiet bei ebenfalls 60°C zurückzuführen sind. Negative  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (–78,0 ‰ PDB) weisen außerdem auf eine biogene Genese des Methans im Quellgebiet hin.

## Abstract

The investigations presented in the following include sediments and pore waters affected by cold vents and barite deposits of the Derugin Basin, a 1500–1800m deep depression in the Sea of Okhotsk. Fluids, ascending to the seafloor, are released into the water column at about 1500 m depth along a E-W trending ridge. The vent locations are characterized by massive barite deposits. Given that these barite deposits are associated with fields of chemoautotrophic clams (e.g. *Calyptogena sp.* and *Acharax sp.*), evidence is provided for active cold venting.

Pore water analyses show high concentrations of methane and barium (2 mM) in the ascending fluids. The ascension of the fluids enhances anaerobic methane oxidation (AMO), which leads to a decreasing concentration of sulfate with a simultaneous increase of the sulfide concentration. As a result, the sulfate penetration depth shifts. A shift of the sulfate penetration depth up to the sediment surface results in a release of the barium-rich pore water into the sulfate-rich sea water, which is the basis for a precipitation of barite. S and O isotope data of barite sulfate ( $\delta^{34}\text{S}$ : +21.0 to +40.1 ‰ CDT;  $\delta^{18}\text{O}$ : +8.7 to +15.9 ‰ SMOW) demonstrate an emplacement of sea water sulfate in the  $\text{BaSO}_4$ - lattice, which is additionally influenced by biological sulfate reduction. Furthermore, the increase of both isotope values relative to the sea water value provides evidence that the barites are formed by the process of cold venting.

By application of a model which describes the processes of transport and reactions of various pore water components for an area close to the vent center (core SL32-2), various important parameters can be determined: fluid velocity (0.09 cm/a), the methane concentration at the basis of the core (about 30 mM), the rate of sulfate reduction and methane oxidation ( $20 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ), the rate of barite precipitation ( $0.7 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) and the involved strontium fraction ( $9 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) during precipitation. In addition, the model allows estimations of the minimum fluid flow velocity (20 cm/a) for the region of the active center and the minimum value for the benthic barium flow through the sediment ( $24.5 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ).

Employing the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of the barite ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ : 0.708589–0.708830), the age of the fluids at the time of the barite precipitation can be dated to the Miocene.

The equilibrium temperature of the fluids (15 to 60°C) shows that the source is located in a sediment depth of 0.5 to 2 km. This result is confirmed by the observation of increased  $\delta^{18}\text{O}$  values (–0.05 ‰ SMOW) and decreased  $\delta\text{D}$  values (–7.0 ‰ SMOW) of the pore water, which indicate a dehydration of clay minerals at 60°C in the headwaters. Negative  $\delta^{13}\text{C}$  values (–78.0 ‰ PDB) imply a biogenic origin of the methane in the area surrounding the fluid source.

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	
Abstract	
Inhaltsverzeichnis	

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Das Untersuchungsgebiet</b>	<b>6</b>
2.1	Regionale Geologie und Tektonik des Ochotskischen Meeres	6
2.2	Der Sedimentationsraum im Ochotskischen Meer	8
2.3	Die Wassermassen im Ochotskischen Meer	8
2.4	Das Derugin Becken	9
2.4.1	Cold Vent-Beobachtungen im Derugin Becken	11
<b>3</b>	<b>Methodik</b>	<b>14</b>
3.1	Probennahme und Datenmaterial	14
3.1.1	Probennahmegeräte	14
3.1.2	Porenwassergewinnung	15
3.1.3	Probennahmestandorte	16
3.2	Porenwasser-Analytik	18
3.2.1	Nährstoffe	18
3.2.2	Gesamtalkalinität	19
3.2.3	Sulfat und Halogenide	19
3.2.4	Hauptelemente	20
3.2.5	Gelöster anorganischer Kohlenstoff	20
3.2.6	Stabile Isotopensysteme	21
3.2.6.1	$\delta^{18}\text{O}$ und $\delta\text{D}$ der Wasserproben	22
3.2.6.2	$\delta^{13}\text{C}$ von Methan	23
3.2.7	Radiogene Isotope: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	23
3.3	Sediment-Analytik	25
3.3.1	pH-Wert und Temperatur	25

3.3.2	Porosität .....	25
3.3.3	Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt .....	25
3.3.4	Sedimentaufschlussverfahren .....	26
3.3.5	Radiogene Isotope: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ und $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ .....	26
3.4	Baryt-Analytik .....	28
3.4.1	Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der Mineralphasen .....	28
3.4.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen .....	28
3.4.3	Stabile Isotopenuntersuchungen: $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{34}\text{S}$ .....	29
3.4.4	Barytaufschlussverfahren .....	30
3.4.5	Radiogene und radioaktive Isotope in Baryten .....	31
3.5	Modellierung von Porenwasserprofilen .....	36
3.5.1	Grundlagen .....	36
3.5.2	Modellbeschreibung .....	36
3.5.2.1	Bestimmung der Fluidgeschwindigkeit .....	37
3.5.2.2	Bestimmung der Raten und Flüsse .....	40
<b>4</b>	<b><i>Ergebnisse</i></b> .....	<b>45</b>
4.1	Porenwasser .....	45
4.1.1	Konzentrationsverteilung im Porenwasser .....	45
4.1.2	Isotopenverteilung im Porenwasser .....	53
4.1.2.1	Stabile Isotope .....	53
4.1.2.2	Radiogene Isotope .....	54
4.1.3	Ergebnisse der Modellauswertung .....	55
4.1.3.1	Fluidgeschwindigkeit an der Station SL32-2 .....	55
4.1.3.2	Bestimmung der Raten an der Station SL32-2 .....	58
4.2	Sedimente .....	63
4.2.1	Lithologie der Sedimentkerne .....	63
4.2.2	pH-Wert, Temperatur und Porosität der Sedimente .....	65
4.2.3	Konzentrationsverteilung in den Sedimenten .....	67
4.2.4	Radiogene Isotope der Sedimente .....	68
4.3	Beschreibung und Analysen der Baryte im Derugin Becken .....	70
4.3.1	Makro- und mikroskopische Beschreibung der Baryte .....	70
4.3.2	Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der Baryte .....	74
4.3.3	Stabile und radiogene Isotope .....	74

4.3.3.1	Stabile Isotope: $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}$	75
4.3.3.2	Radiogene und radioaktive Isotope der Baryte	76
<b>5</b>	<b><i>Diskussion</i></b>	<b>78</b>
5.1	Mechanismen der rezenten Barytpräzipitation im Derugin Becken	79
5.1.1	Barium in der Wassersäule	79
5.1.2	Bariumakkumulation im Sediment	81
5.1.3	Bariumfreisetzung im Porenwasser	82
5.1.4	Barytpräzipitation im Sediment und an der Sedimentoberfläche	82
5.2	Kenngößen der Barytbildung im Derugin Becken	83
5.3	Geothermometrie im Derugin Becken	88
5.4	Bariumbilanzierung im Derugin Becken	90
5.5	Genese der Fluide	92
5.5.1	$\delta^{18}\text{O}$ und $\delta\text{D}$ als Hinweis auf chemische Reaktionen im Quellgebiet	92
5.5.2	$\delta^{13}\text{C}$ des Methans als Hinweis auf eine biogene Produktion	94
5.6	Genese der Baryte	96
5.6.1	Sulfatquelle der Baryte	96
5.6.2	Strontiumisotopie der Baryte und Fluide	98
5.6.2.1	Strontium der Porenwässer als Hinweis auf die Fluidherkunft	98
5.6.2.2	Strontium der Baryte und Porenwässer als Hinweis auf das Fluidalter	98
5.6.2.3	Strontium der Baryte als Hinweis auf Änderungen des Fluidmilieus	100
5.7	Indizien für Cold Vents im Derugin Becken	102
<b>6</b>	<b><i>Schlussfolgerung</i></b>	<b>104</b>
<b>7</b>	<b><i>Literaturverzeichnis</i></b>	<b>106</b>
<b>8</b>	<b><i>Ein Dankeschön</i></b>	<b>116</b>
<b>9</b>	<b><i>Anhang</i></b>	<b>117</b>

# 1 Einleitung

Die moderne Forschung in der Tiefsee verdeutlicht uns immer mehr, wie bedeutsam die marinen Geowissenschaften für die globalen geochemischen Kreisläufe sind. Dies gilt insbesondere für die Wechselwirkungen zwischen Lithosphäre und Hydrosphäre, deren wahres Ausmaß erst mit der Entdeckung der **untermeerischen Fluidquellen** in der Tiefsee im Jahre 1972 durch *Lister* [1972] erkannt wurde. 1984 wurden weitere bedeutsame Quellen im Bereich der Kontinentalhänge entdeckt [*Kulm et al.*, 1986]. An den Quellen werden durch Fluidaufstieg und teilweisen Fluidaustritt aus dem Meeresboden verschiedene Elemente und Verbindungen wie C, Si, Fe, Ca, Mg, Mn, Ba, SO<sub>4</sub> und CH<sub>4</sub> umverteilt und freigesetzt. Durch diesen Prozess kommt es wiederum zu deutlich erhöhten biochemischen und geochemischen Umsätzen, die nicht nur lokale, sondern ozeanweite Bedeutung haben [*Herzig & Hannington*, 2000].

Bei diesen untermeerischen Quellen wird zwischen Heißen Quellen (Hot Vents) und Kalten Quellen (Cold Vents) unterschieden [z.B. *Lister*, 1972; *Lonsdale*, 1977; *Corliss et al.*, 1979; *Suess et al.*, 1985; *Kulm et al.*, 1986; *Ritger et al.*, 1987; *Aharon*, 1994]. Ihre Charakteristika sind insbesondere ihre Lage, Fluidtemperatur, Elementverteilung und der Steuerungsmechanismus des Fluidtransports. Heiße Quellen sind hydrothermale Systeme und kennzeichnend für mittelozeanische Rücken. Über die Zirkulation von Meerwasser durch die neugebildete Ozeankruste erreichen diese Fluide Temperaturen bis zu 400°C. Die wichtigsten beteiligten Elemente und Verbindungen sind Fe, Mn, Cu, Zn, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> [*v. Damm*, 1985].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Phänomen der **Cold Vents** und ihren Auswirkungen, die erstmals 1984 am Kontinentalhang vor Oregon untersucht wurden [*Suess et al.*, 1985; *Kulm et al.*, 1986]. Seitdem sind Cold Vents aus zahlreichen passiven und aktiven Kontinentalhängen bekannt geworden [z.B. *Kulm et al.*, 1986; *Zonenshayn et al.*, 1987; *Kastner et al.*, 1991; *Aharon et al.*, 1992; *Jørgensen*, 1992; *Sample et al.*, 1993; *Oprin*, 1997]. Die antreibenden Prozesse für den Fluidfluss sind zum einen die Verringerung des Porenraums durch Kompaktion der primär wasserreichen Sedimente und zum anderen die Wasserfreisetzung bei der Diagenese (Mineralumsetzung) [z.B. *Moore et al.*, 1995]. In Verbindung mit Cold Vents treten häufig auch **Methanhydrate** auf. Diese können den Fluidfluss durch nach oben migrierende Gase verstärken [*Suess et al.*, 1999]. Die Temperatur der Fluide weicht hierbei nicht wesentlich von der Temperatur des Bodenwassers ab. Die Austrittsstellen der Cold Vents sind durch die eng gepackten

Ansiedlungen hochspezialisierter **chemoautothropher Lebensgemeinschaften** der Muscheln *Calyptogena sp.* und *Acharax sp.*, sowie symbiontischer Konsortien verschiedener H<sub>2</sub>S-oxidierender Bakterien gekennzeichnet [z.B. *Childress & Fisher*, 1992; *Sibuet & Olu*, 1998; *Sahling et al.*, eingereicht].

Das **Fluidmilieu** der Cold Vents ist durch stark reduzierende Bedingungen charakterisiert. Diese werden im wesentlichen durch den Abbau von organischer Substanz geschaffen, die im Sediment einen hohen Anteil ausmacht (> 0,5 Gew.%). Die biogene Umsetzung der organischen Substanz erfolgt in der anoxischen Zone über Fermentation, Sulfatreduktion, CO<sub>2</sub>-Reduktion. Diese Prozesse bewirken eine starke Anreicherung von CH<sub>4</sub>, HS<sup>-</sup>, ΣCO<sub>2</sub>, Ammonium und Phosphat sowohl im Porenwasser als auch in den ausströmenden Fluiden. Ein weiterer Prozess ist außerdem die anaerobe Methanoxidation, die durch chemoautothrophe Organismen über die Sulfatreduktion erfolgt [*Boetius et al.*, 2000].

Unter den **geochemischen Prozessen** an kalten Quellgebieten ist besonders die Präzipitation von authigenen Karbonaten und Baryten zu nennen, wobei die ersteren zu den wohl bekannteren **Mineralausfällungen** gehören [z.B. *Ritger et al.*, 1987; *Aharon & Fu*, 2000]. **Baryt** (BaSO<sub>4</sub>), aufgrund seiner hohen Dichte (4,4 g/cm<sup>3</sup>) auch als Schwerspat bezeichnet, ist beständig gegen Säuren und Laugen und präzipitiert an Fluidaustrittsstellen von Cold und Hot Vents, häufig in Form blättriger, strahliger und körniger Aggregate mit einer hohen Porosität bis zu 40 % [z.B. *Torres et al.*, 1996; *Greinert et al.*, 2002]. In hydrothermalen Gängen tritt er zusammen mit Sulfiden, Fluorit, Calcit und Quarz auf. Außerhalb von Quellgebieten kommt Baryt in Dolomit und Kalksteinen als Verdrängungsmineral und in Sandsteinen als Zement vor.

Das Interesse an Baryt in Assoziation mit Cold Vents gewinnt spätestens seit den Untersuchungen der Barytvorkommen an der Peruanischen Subduktionszone von *Torres et al.* [1996] an Bedeutung. Weitere bekannte Barytvorkommen existieren in den Seegebieten Golf von Mexiko [*Fu et al.*, 1994], im *Monterey Bay* des Kalifornischen Randgebietes [*Nähr et al.*, 2000] und im San Clemente Becken [*Lonsdale*, 1977; *Newell et al.*, 2000] sowie das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Vorkommen des Derugin Becken im Ochotskischen Meer [*Astakhova*, 1993 & 1997; *Greinert et al.*, 2002]. Das Derugin Becken zeichnet sich dadurch aus, dass es im Gegensatz zu den genannten anderen Barytvorkommen den größten Umfang an Barytpräzipitaten besitzt, der aus Gebieten mit Cold Vents bekannt ist. Die ausgedehnten Felder von Barytpräzipitaten, die in Form von massigen Felsen den Meeresboden bedecken, sind mit chemoautothrophen Lebensgemeinschaften assoziiert, welche eine rezente Fluidaktivität in diesem Gebiet eindrucksvoll dokumentieren.



Die Untersuchungen im Seegebiet *Paita* der Peruanischen Subduktionszone von *Torres et al.* [1996] tragen wesentlich zum Verständnis des Mechanismus der Barytbildung bei. Das Milieu der Cold Vents ist gekennzeichnet durch die mit den Fluiden aufsteigenden Elemente einerseits und den daraus folgenden geo- und biochemischen Prozessen andererseits. In Bezug auf die Barytpräzipitation sind kontinuierlich mit den Fluiden aufsteigendes Barium und Methan (CH<sub>4</sub>) von Bedeutung. Voraussetzungen sind an Barium und organischer Substanz reichhaltige Sedimente, wie man sie in Hochproduktionszonen des Ozeans z.B. an der Peruanischen Küste und im Ochotskischen Meer findet [Koblenz-Mischke, 1967; Bogorov, 1974]. Barium liegt unter den reduzierten Bedingungen, die durch den Abbau des organischen Materials entstehen, in gelöster Form vor, während Methan entweder durch eben diesen Abbau gebildet wird (biogenes Methan) oder aber als thermogenes Methan aus größeren Tiefen aufsteigt [Whiticar, 1996].

Entscheidend für die Barytausfällung ist die Menge an Methan und Barium die mit den Fluiden nachgeliefert wird. Bei dem Zusammentreffen von Methan und dem aus dem Meerwasser kontinuierlich nachgeliefertem SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> werden durch ein Konsortium sulfatreduzierender Bakterien und methanoxidierender Archaeen große Mengen an HS<sup>-</sup> und ΣCO<sub>2</sub> frei [Boetius et al., 2000]. Dieser biochemische Prozess wird als anaerobe Methanoxidation bezeichnet und in einer Summenformel folgendermaßen beschrieben [Hoehler et al., 1994; Boetius et al., 2000]:



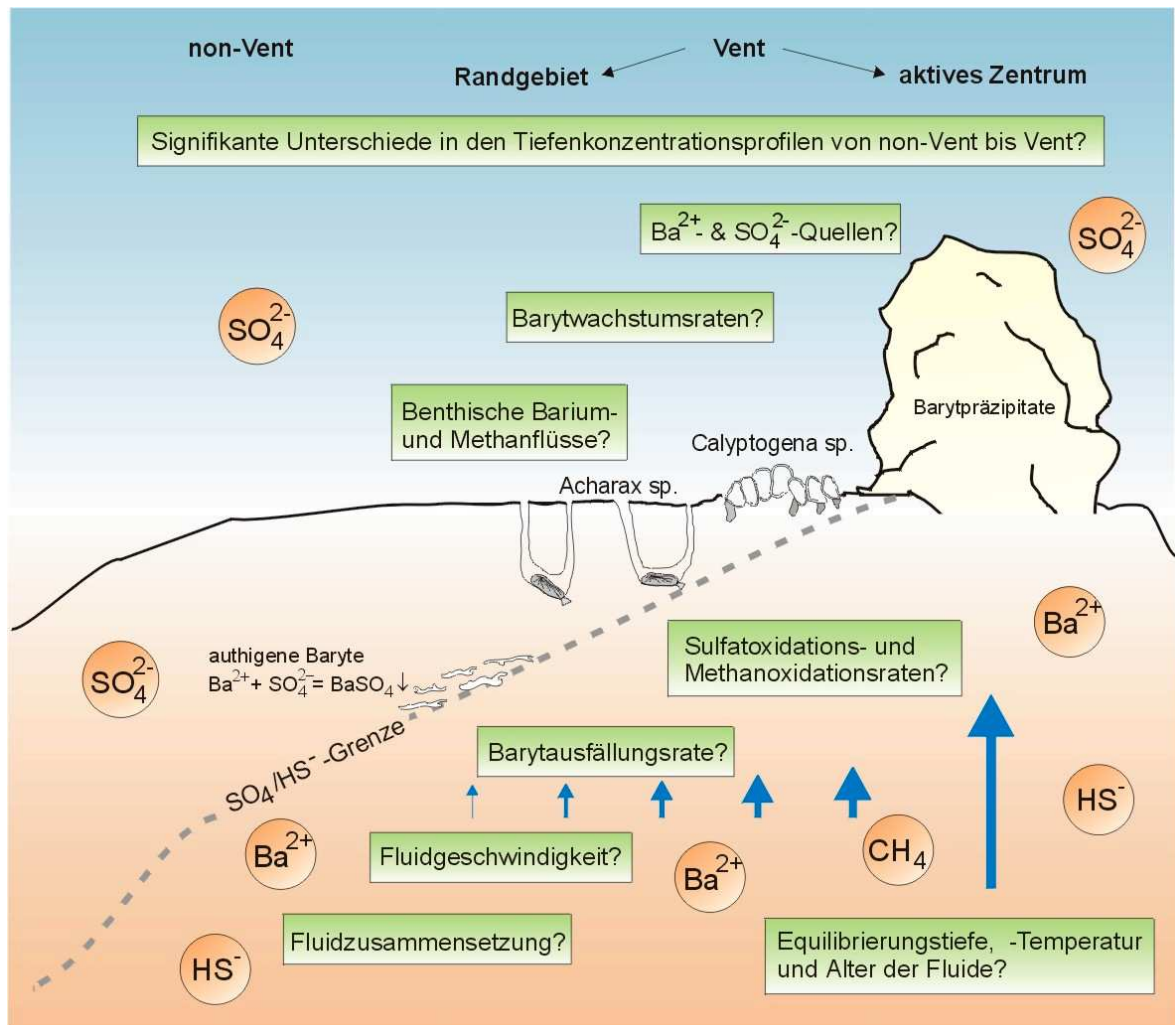
Im Bereich starken Fluidflusses wird die SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HS<sup>-</sup> Grenze, und damit die obere Grenze des reduzierenden Milieus, aus dem Sediment bis an die Sedimentoberfläche verschoben (Abb. 1-1). Für die Barytpräzipitation, die bei einem Zusammentreffen von Ba<sup>2+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> spontan erfolgt, bedeutet dies eine entsprechende Verschiebung: die Ausfällung von Baryt erfolgt erst bei dem Austritt der Fluide in das suboxische Bodenwasser. Entscheidend für die Menge gebildeten Baryts ist die Menge nachgelieferten Bariums.

Die hier vorliegende Arbeit stellt im Anschluss zu den Untersuchungen von *Greinert et al.* [2002] Ergebnisse vor, die zum Verständnis für die beeindruckenden Barytvorkommen im Derugin Becken beitragen. Ziel ist es, durch geochemische Analysen am Porenwasser eines fluidbeeinflussten Sedimentkerns sowie durch petrologische, mineralogische und geochemische Untersuchungen an Barytpräzipitaten speziell den Mechanismus der starken Barytbildung im Derugin Becken zu verifizieren, auf die Fluidzusammensetzung zu schließen und Transportumsätze abzuschätzen. Dazu wurden im Rahmen des deutsch-russischen Verbundvorhabens **KOMEX** (Kurilen **O**chotskisches **M**eer **E**Xperiment) im Derugin Becken des Ochotskischen Meeres Sedimentkerne, Wasserproben und Barytpräzipitate gewonnen [Biebow & Hütten, 1999; Biebow et al., 1999].

Im Detail werden in der vorliegenden Arbeit folgende Fragen beantwortet, die durch die bestehende Literatur bisher nicht vollständig geklärt werden konnten:

- Was sind die Mechanismen der Barytbildung?
- Aus welchen Komponenten setzen sich die Fluide und Baryte zusammen?
- Wie groß sind die rezenten Barium- und Methanflüsse zur Oberfläche?
- Wie schnell präzipitieren die Baryte und über welchen Zeitraum erstreckt sich ihre Bildung?
- Wie hoch ist der Bariumanteil im Sediment, um eine derartige Barytbildung zu ermöglichen?
- Aus welcher Tiefe stammen die Fluide?
- Welche Temperaturen besitzen die Fluide?
- Welche Merkmale dieser Barytgenese lassen sich generell ableiten, um sie von hydrothermalen Vorkommen zu unterscheiden?

Diese Prozesse der Barytbildung spiegeln sich in Konzentrationstiefenprofilen verschiedener chemischer Komponenten des Porenwassers wider, wie z.B.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{HS}^-$ , die, neben einer Reihe weiterer Parameter, hier vorgestellt werden. Einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis des Fluidgeschehens im Derugin Becken liefert ein numerisches Transport-Reaktions-Modell nach *Berner* [1980]. Mit Hilfe der Anwendung dieses Modells auf der geochemischen Datenbasis eines Randbereichs der aktiven Vent-Region konnte indirekt das Fluidmilieu des aktiven Zentrums abgeschätzt werden. Die Fragestellungen zur Herkunft der Fluid- und Barytzusammensetzung werden mit Hilfe verschiedener Isotopensysteme beantwortet. Anhand von Kationenkonzentrationen der Porenwässer ist eine Bestimmung der Equilibrierungstiefe und Temperatur möglich. Durch die Synthese dieser zahlreichen Ergebnisse war es möglich ein vollständiges Bild der Fluidsituation im Derugin Becken mit seinen beispiellosen Barytvorkommen zu skizzieren und die offenen Fragen, die sich aus der Abbildung 1-1 ergeben zu beantworten.



**Abb. 1-1:** Schematische Darstellung und offene Fragestellungen der Fluidentwässerung im Derugin Becken mit seinen eindrucksvollen, massiven Barytvorkommen in Assoziation mit chemoautotrophen Lebensgemeinschaften (hier *Calymptogena sp.* und *Archarax sp.*). Nach *Torres et al.* [1996] erfolgt die Bildung generell über aufsteigende, bariumreiche Fluide durch ein reduziertes  $\text{SO}_4^{2-}$ -freies Milieu, so dass erst bei dem Kontakt mit Meerwassersulfat eine Präzipitation von Baryt erfolgt.

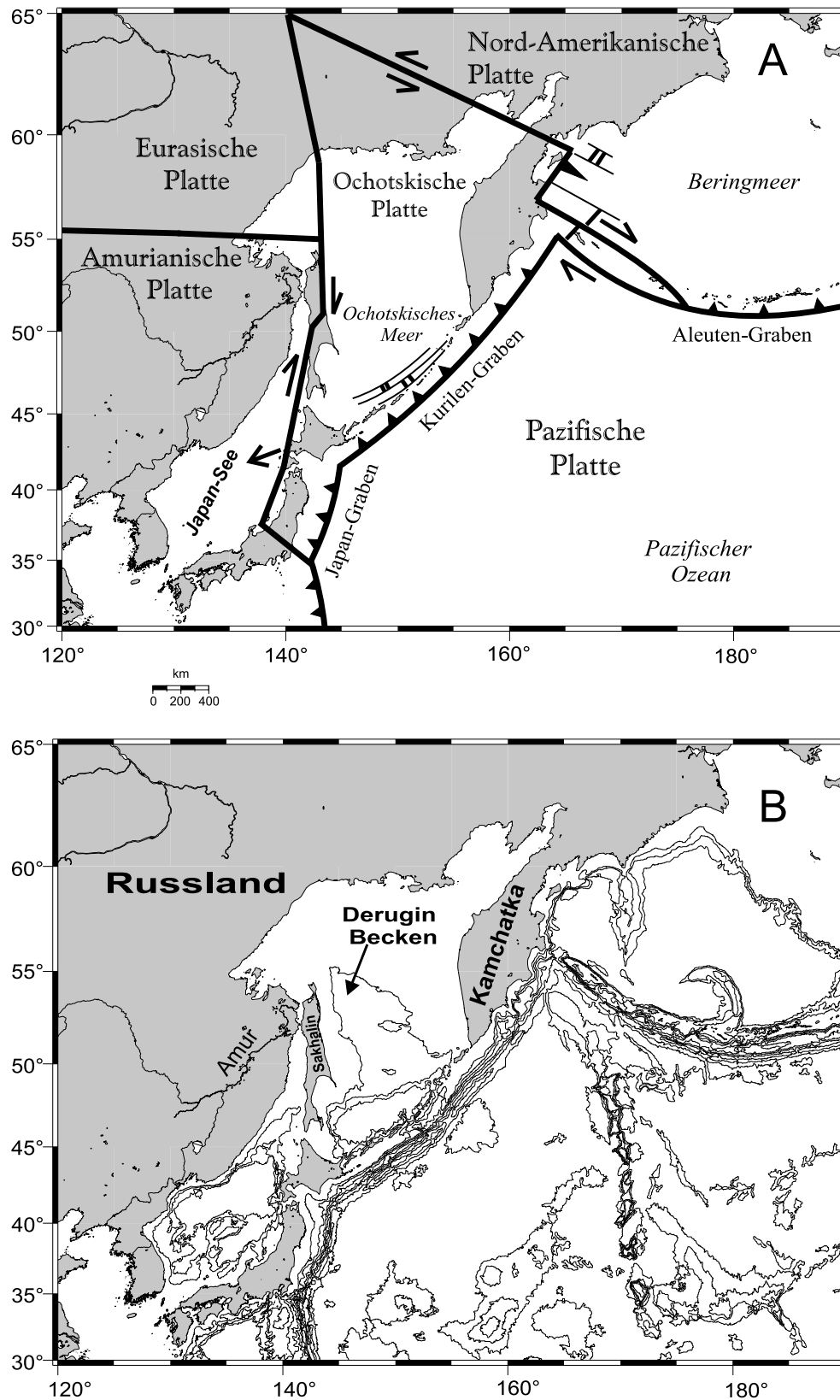
## *2 Das Untersuchungsgebiet*

### **2.1 Regionale Geologie und Tektonik des Ochotskischen Meeres**

Das Ochotskische Meer ist das zweitgrößte Randmeer des Pazifischen Ozeans. Nach Osten und Süden hin wird es durch die Halbinsel Kamchatka, die Kurileninseln und das Kurilenbecken begrenzt, nach Westen und Norden durch das russische Festland mit der Insel Sakhalin. Plattentektonisch gesehen gehört das Gebiet des Ochotskischen Meeres zur Ochotskischen Platte, die sich im Kompressionskeil der folgenden vier angrenzenden Großplatten befindet: der Nord-Amerikanischen, der Eurasischen, der Pazifischen und der Amurianischen Platte (Abb. 2-1A).

Die großräumigen, plattentektonischen Entwicklungsprozesse in Nordasien seit dem frühen Tertiär wurden von *Kimura & Tamaki* [1986] und *Seno & Sakurai* [1996] zusammengefasst. Demnach verhielt sich die Ochotskische Platte im Alttertiär im Vergleich zu den benachbarten Platten relativ statisch, so dass es entlang der Westgrenze der Ochotskischen Platte zur Subduktion kam. Ab dem Oberen Eozän begann als Folge der Kollision zwischen Indien und Eurasien eine NNE-gerichtete Bewegung von Teilen der Eurasischen Platte, die spätestens ab dem Oligozän eine Rotationsbewegung der Ochotskischen Platte einleitete. Als die Subduktion an der Westgrenze der Ochotskischen Platte zum Erliegen kam, entstanden hier Kollisionszonen. Gleichzeitig bildeten sich an divergierenden Kontinentalrändern im Süden der Ochotskischen und im Osten der Eurasischen Platte die Anlagen für das Kurilen, Japan und Derugin Becken. Dextrale Scherbewegungen kennzeichnen den Westrand und sinistrale den Nordrand der Ochotskischen Platte. Diese Bewegungsmuster blieben mindestens bis zum Miozän konstant.

Zur Zusammensetzung und der Herkunft des Grundgebirges gibt es nur wenig Angaben. *Worrall et al.* [1996] postulieren einen heterogenen Aufbau des Grundgebirges im nordwestlichen Teil des Ochotskischen Meeres. Die Grenze zum Grundgebirge markiert eine frühtertiäre Diskordanz. Über die kontinentale Herkunft des Untergrundes und auch über die tektonische Situation des Ochotskischen Meeres wird derzeit noch diskutiert [*Gnibidenko*, 1979; *Zhuravlev*, 1984; *Sychev*, 1997].



**Abb. 2-1:** Lage des Ochotskischen Meeres und des Untersuchungsgebietes Derugin Becken sowie Informationen über Tektonik (A) und geographische Lage (B).

## **2.2 Der Sedimentationsraum im Ochotskischen Meer**

Die Sedimentmächtigkeiten im Ochotskischen Meer schwanken zwischen 0,5 und 6 km und können in einigen Regionen über 6 km betragen [Gnibidenko, 1979]. Die Sedimentationsraten im Ochotskischen Meer sind in den letzten 350 000 Jahren starken räumlichen und zeitlichen Schwankungen unterworfen (bis zu 50 cm/ka), was auf die Abhängigkeit der Anlieferung von biogenem, fluviatilem und eistransportiertem Material zurückzuführen ist [Biebow & Hütten, 1999]. Tiefere Schichten der Sedimente im Ochotskischen Meer weisen ein eozänes bis oligozänes Alter auf und überlagern das Grundgebirge diskordant. Die oberen neogenen bis quartären Sedimente bestehen überwiegend aus Diatomeen- und Radiolarienschlamm [Gnibidenko, 1979].

Die Produktivität des Ochotskischen Meeres ist stark saisonal geprägt und findet hauptsächlich während der eisfreien Periode zwischen Mai und November statt [Broerse *et al.*, 2000], wobei die Produktion sehr stark von kieseligem Plankton dominiert ist [Knoblenz-Mischke, 1967; Bogorov, 1974]. Nach einer ersten Abschätzung der rezenten Opalakkumulationsraten mit ca. 20 bis 59 g/m<sup>2</sup>a kann das Ochotskische Meer mit Gebieten wie dem Antarktischen Opalgürtel verglichen werden [Kaiser, 2001]. Schmelzwassereinflüsse, Eisbedeckung, Flusseintrag, einströmende Wassermassen aus dem Nordpazifik und der Japansee sind hier die Steuergrößen für die Primärproduktion.

## **2.3 Die Wassermassen im Ochotskischen Meer**

Das Ochotskische Meer besitzt eine große Bedeutung für die Bildung und Durchlüftung des Nordpazifischen Zwischenwassers (NPIW) [Riser, 1990, Tally, 1991; Freeland *et al.*, 1998; Martin & Kawase, 1998]. Es kommt im Zuge der winterlichen Meereisbildung auf den nördlichen und westlichen ochotskischen Schelfen zur Bildung von Zwischenwasser (SOIW: Sea of Ochotsk Intermediate Water). Wong *et al.* [1998] nehmen an, dass sich das SOIW durch Mischungsprozesse von einströmenden nordpazifischen Wasser mit kaltem, dichten Schelfwasser bildet. Das sauerstoffreiche SOIW breitet sich in Wassertiefen von 200 bis 1000 m entsprechend seiner potentiellen Dichte aus. Es strömt heute in einer Tiefe von etwa 500 m aus dem Ochotskischen Meer und vermischt sich mit dem Wasser des NW-Pazifiks. Bei gleicher Dichte ist das SOIW im Vergleich zum NPIW sauerstoffreicher, nährstoffärmer, kälter und salzärmer. Aufgrund von Durchmischung verliert sich heute das SOIW etwa 300 bis 400 km südlich der Kurileninselnkette [Wong *et al.*, 1998]. So nimmt mit zunehmender Entfernung zu der Schwelle des Nordpazifiks das Alter der Wassermassen von ihrem Ursprungsort zu, während der Durchlüftungsgrad abnimmt. Im Derugin Becken wurde in 1540 m Wassertiefe das Alter der

Wassermassen auf 1850 Jahre vor heute datiert [Biebow & Hütten, 1999]. Zum einen reflektiert dieses Alter das hohe Alter der Wassermassen aus dem Pazifik (ca. 1500 Jahre), zum anderen weist es auf eine reduzierte Erneuerungen aus dem Pazifik hin. Diese alten, nährstoffreichen Wassermassen steigen in der Wassersäule des Derugin Beckens bis zur photischen Zone auf und katalysieren dort die hohe Primärproduktion [Koblentz-Mischke, 1967].

## **2.4 Das Derugin Becken**

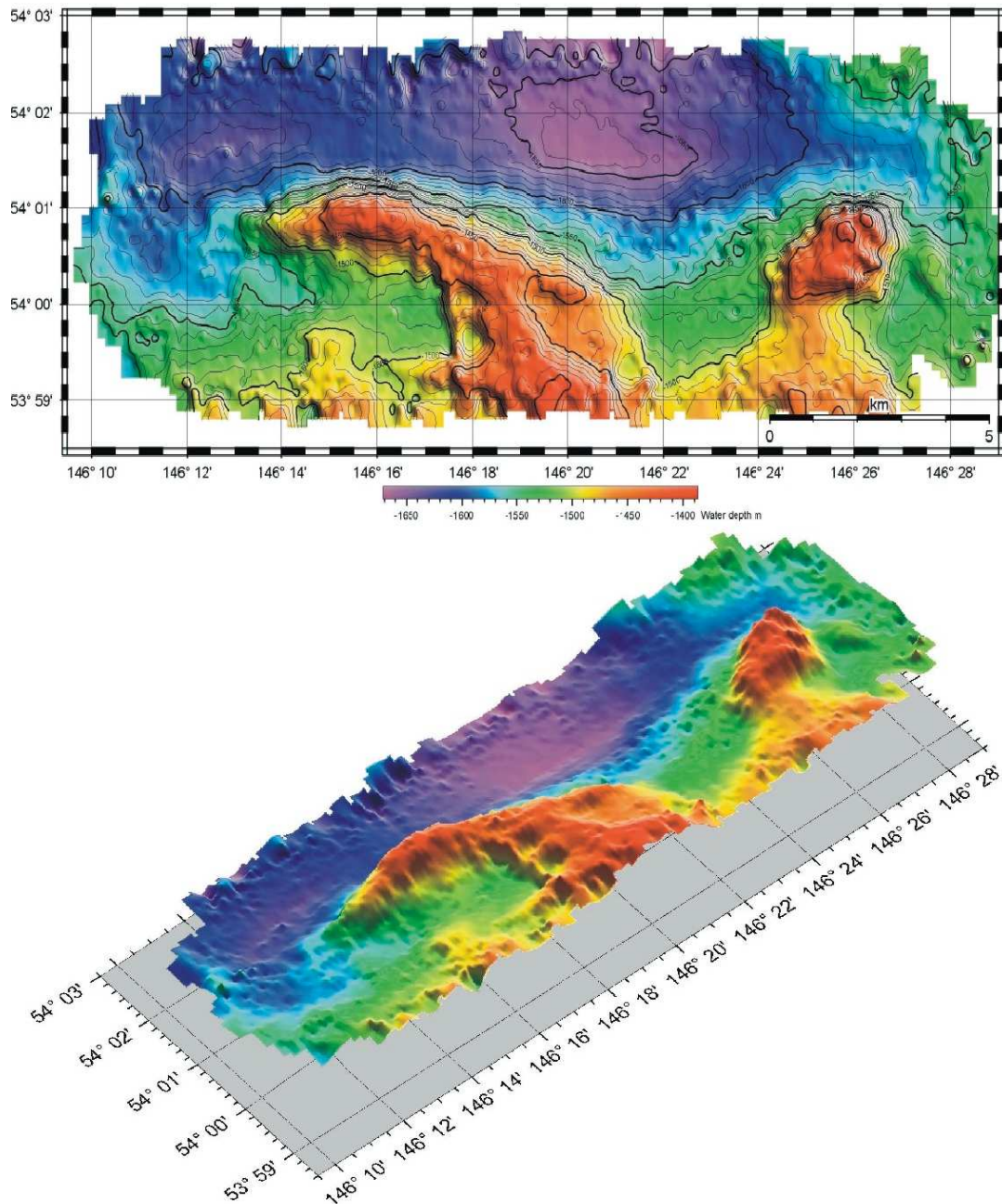
Als Derugin Becken wird die bis zu 1800 m tiefe Depression im zentralen Bereich des Ochotskischen Meeres bezeichnet (Abb. 2-1B).

Die Struktur des Derugin Beckens spiegelt die tektonischen Bewegungen der Ochotskischen Platte wider. Ab dem Paläozän herrschte Extension vor, die ihren Höhepunkt während des späteren Mittel-Oligozän bis Miozän erreichte [Kharakhinov, 1998]. Durch zeitgleiche Dehnung der kontinentalen und ozeanischen Kruste, sowie durch Grabenstrukturen und sinistrale Scherbewegungen wurden Störungsbahnen für die später aufsteigenden Fluide angelegt. Das Absinken des Derugin Beckens kann in das mittlere Fröhertiär datiert werden [Worrall et al., 1996]. Zu Beginn der nachfolgenden kompressiven Phase wurden ab dem Pliozän zwar die tektonischen Strukturen des Mittel-Känozoikums übernommen, wobei sich jedoch die Scherbewegungen in dextrale Richtungen umkehrten. Die tektonische Kompaktion des Sedimentes steuert hierbei durch das Auspressen der wasserhaltigen Sedimente den Fluidfluss. Somit müssen die Ursachen für das Auftreten von Cold Vents nicht zwingend an konvergierende Plattenränder gekoppelt sein [z.B. v. Huene et al., 1998].

Der nordwestliche Teil des Beckens ist mit bis zu 6 km mächtigen Sedimenten bedeckt, während die umliegenden Gebiete weniger als 3 km mächtige Sedimente besitzen [Zhuavlev, 1984; Sychev, 1997]. Für die tieferen Sedimentschichten wird ein eozänes bis oligozänes Alter angenommen, die das Grundgebirge diskordant überlagern. Die oberen neogenen bis quartären Schichten sind stark mit Diatomeen und Radiolarien angereichert, was für die Sedimente, unter dem Einfluss der hohen Primärproduktion des Ochotskischen Meeres typisch ist [Koblentz-Mischke, 1967; Bogorov, 1974; Gnibidenko, 1979].

Das Derugin Becken setzt sich in seinem östlichen Teil aus Horst- und Grabenstrukturen aus NW-SE orientierten Blattverschiebungen und NE-SW orientierten Aufschiebungen und Störungen zusammen, die den Untergrund segmentieren [Baranov, persönliche Mitteilung; Greinert et al., 2002]. Bathymetrische Untersuchungen ergaben einen deutlich abgegrenzten E-W verlaufenden

morphologischen Rücken mit einer steilen Nordflanke, die von 1420 m auf 1650 m Wassertiefe abfällt (Abb. 2-2). Die südgerichtete Flanke fällt flacher in Richtung eines Gebietes, das sich durch morphologische Unebenheiten (kleine Erhebungen und Senken) auszeichnet. An einer der Horststrukturen des morphologischen Rückens wurden massive Barytablagerungen beobachtet und beprobt [Astakhova, 1993 & 1997; Derkachev et al., 2000; Greinert et al., 2002].



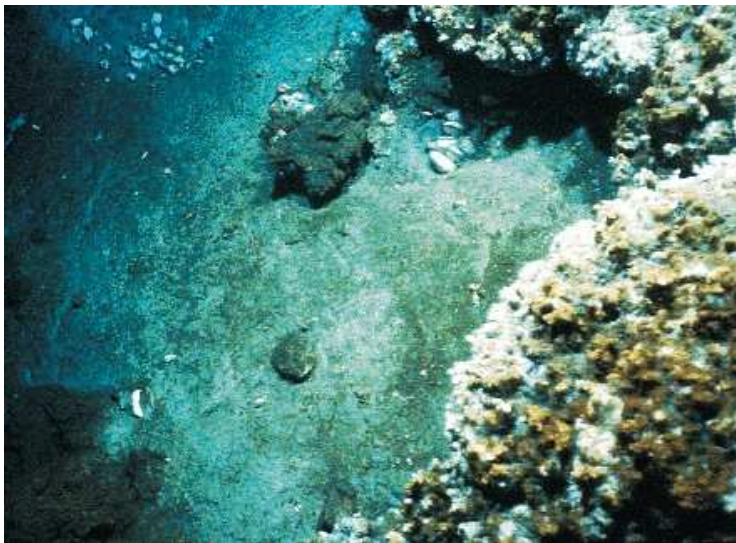
**Abb. 2-2:** Die bathymetrische Darstellung des Derugin Becken zeigt einen E-W verlaufenden morphologischen Rücken, an dessen Horststrukturen massive Barytablagerungen beobachtet wurden.



### 2.4.1 Cold Vent-Beobachtungen im Derugin Becken

Erste Hinweise auf Venting im Derugin Becken des Ochotskischen Meeres waren die im Jahre 1981 beprobten massiven Baryte und die wesentlich selteneren authigenen Karbonate [Astakhova, 1993; Greinert *et al.*, 2002]. Die Mineralpräzipitate entstammen einer Wassertiefe von ca. 1460 m und wurden mit Hilfe einer Dredge geborgen. Astakhova [1993 & 1997] interpretierte die Baryte als hydrothermale Vorkommen, wobei aber unklar blieb, auf welche Weise die Aufheizung der Fluide geschehen sein soll. Hinweise auf vulkanische Aktivität oder Hydrothermalismus wurden nicht erbracht und neuere Untersuchungen verweisen auf einen geringen geothermischen Gradienten von 30,6°C/km (geothermischer Erwärmung), der nicht auf hydrothermale Aktivität hindeutet [Lüdmann, persönliche Mitteilung].

Erste Videobeobachtungen des Meeresbodens mittels eines OFOS (**O**cean **F**loor **O**bservation **S**ystem) zeigten 1998 direkte Anzeichen für aktive Fluidaustrittsstellen im Derugin Becken [Biebow & Hütten, 1999]. Entlang einer ca. 3,5 km langen Strecke konnten die Barytpräzipitate als helle, unregelmäßige Blöcke bis zu mehreren 10-er Metern Höhe und Durchmesser beobachtet werden (Abb. 2-3).

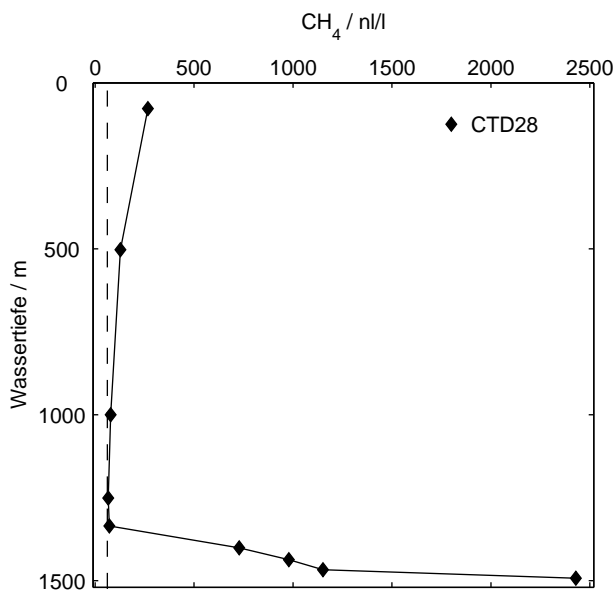


**Abb. 2-3:**

Videoaufnahmen zeigen eindrucksvoll das Barytvorkommen im Derugin Becken. Hier in Assoziation mit lebenden Felder von *Calymene sp.*, die einen sulfidreichen Fluidaustritt aus dem Sediment belegen.

Dass dieses Ventsystem auch heute noch aktiv ist, belegt die Anwesenheit chemoautotropher Lebensgemeinschaften [Sahling *et al.*, eingereicht], die in Form kleiner Felder lebender Muscheln *Calymene sp.* (Vesicomyidae) [Métivier *et al.*, 1986] gefunden worden sind (Abb. 2-3). Die Muscheln (*Calymene sp.*) zeichnen sich durch ihre halbeingegrabene Lebensweise aus und erreichen eine Größe von bis zu 20 cm [Biebow & Hütten, 1999]. Anhand ihrer Muschelschalen

können diese Vent-Anzeiger leicht über Videobeobachtungen identifiziert werden. Ihr Auftreten in nestartigen Kolonien deutet zudem auf ein fokussiertes Ausströmen sulfidhaltiger Fluide hin. Zu weiteren im Untersuchungsgebiet angesiedelten Vent-Organismen zählt *Archax sp.* (Solemyidae). Von diesen 10 cm langen, vollständig im Sediment eingegraben lebenden und daher bei Videobeobachtungen nicht sichtbaren Organismen, konnten nur tote Individuen mit dunklem Periostrakum geborgen werden. Die einzigen Hinweise auf ihre Anwesenheit sind paarige Löcher im Sediment, die als Ein- und Ausstromöffnungen zum Durchpumpen von Bodenwasser (Bioirrigation) dienen. Vesicomyidae und Solymyidae Bivalven stehen in enger Symbiose mit chemoautotrophen, endosymbiontischen Bakterien [Fisher, 1990]. Außerdem finden sich Pogonophora (Bartwürmer) der Familie der Sclerolinidae-Monilifera [Sahling et al., eingereicht], die ebenfalls chemoautotroph, also von reduzierten chemischen Verbindungen, leben und somit von den ausströmenden Fluiden profitieren. Die Anwesenheit beider Gattungen beschränkt sich auf Gebiete mit reduzierenden geochemischen Bedingungen direkt an der Sedimentoberfläche und unterstützt die These eines aktiven sulfidreichen Fluidstroms. Bakterienmatten, die ebenfalls typisch für entsprechende Vent-Systeme sind [Sahling et al., 2002], wurden nicht beobachtet.

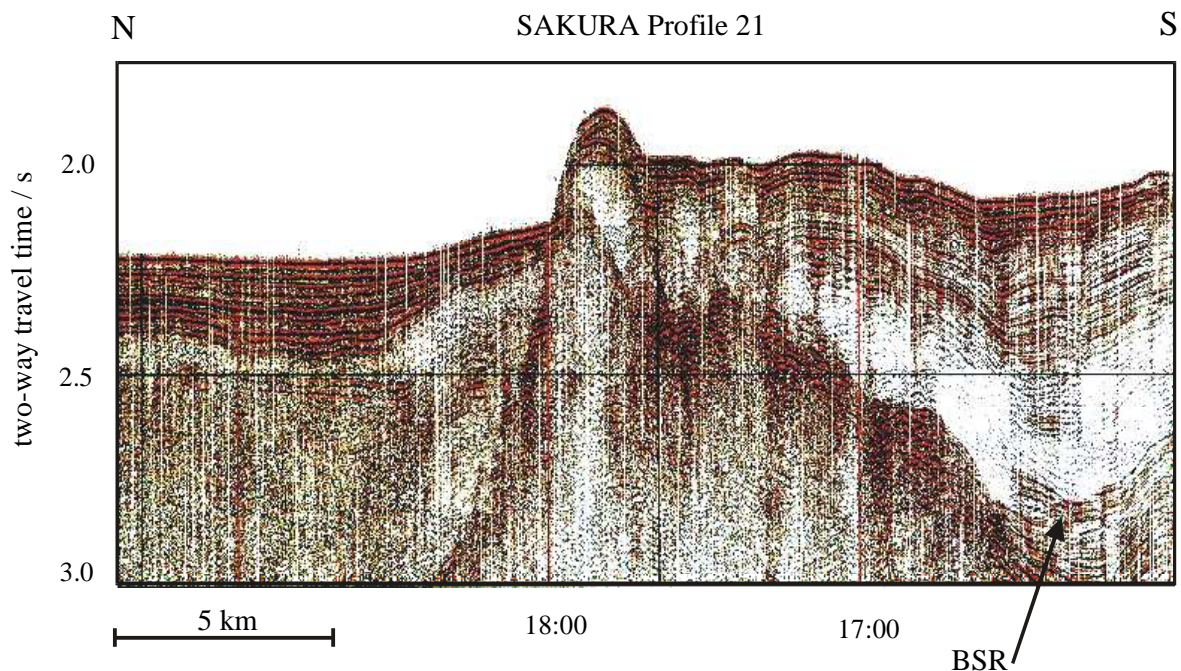


**Abb. 2-4:** Verteilung der Methankonzentration in der Wassersäule des Derugin Beckens [Greinert et al., 2002]. Die hohe CH<sub>4</sub>-Konzentration knapp oberhalb des Meeresbodens in 1500 m Wassertiefe deutet auf Gasentweichung aus dem Sediment in die Wassersäule. Lage der Station CTD28 der Ausfahrt LV28 kann der Abbildung 3-1 entnommen werden. Das Hintergrundsignal (gestrichelte Linie) für die Wassermassen im Ochotskischen Meer beträgt etwa 55 n/l CH<sub>4</sub> [Biebow & Hütten, 1999; Biebow et al., 1999].

Weitere Vent-Indikatoren sind die hier vorgestellten Ergebnisse der Porenwasseranalysen sowie eine erhöhte Methankonzentrationen von etwa 930 bis 5700 n/l welche bis zu 50 m über dem Meeresboden gemessen werden konnten [Biebow & Hütten, 1999; Biebow et al., 1999] und eine Gasentweichung aus dem Sediment in die Wassersäule anzeigen (Abb. 2-4). Die Hintergrund-

konzentration von Methan liegt in der Wassersäule des Ochotskischen Meeres etwa bei 55 nl/l [Biebow & Hütten, 1999; Biebow et al., 1999].

Nach *Lüdmann* [persönliche Mitteilung] konnte im Derugin Becken ein **B**ottom **S**imulating **R**eflector (BSR) in einer Sedimenttiefe von ca. 400 m beobachtet werden (Abb. 2-5), welcher die untere Stabilitätsgrenze von Gashydratvorkommen kennzeichnen soll [Bangs et al., 1993; Dickens & Quinby-Hunt, 1994; MacKay et al., 1994]. Die Exstanz eines BSR's im Derugin Becken wird derzeit jedoch diskutiert bzw. angezweifelt [Greinert, persönliche Mitteilung].



**Abb. 2-5:** Seismisches Profil des Derugin Beckens mit Verweis auf den **B**ottom **S**imulating **R**eflector (BSR) in etwa 400 m Sedimenttiefe, welcher nach *Lüdmann* [persönliche Mitteilung] die untere Stabilitätsgrenze von Gashydrat kennzeichnen soll. Das hier dargestellte seismische Profil lässt jedoch keinen eindeutigen Hinweis auf einen BSR in der markierten Tiefe zu.

### 3 Methodik

Die Untersuchungen im Ochotskischen Meer wurden im Rahmen des deutsch-russischen Verbundvorhabens KOMEX I (**K**urilen **O**chotskisches **M**eer **EX**periment) durchgeführt. Zielsetzung des Gesamtprojektes war es, die komplexe, klimabestimmende Wirkung des Ochotskischen Meeres zu verstehen und ihren Einfluss auf die Stoffverteilung, Stoffflüsse Wassermassenbildung, Zirkulation und das Klima zu untersuchen sowie dessen plattentektonische Bildung zu rekonstruieren.

Das in der vorliegenden Arbeit eingebundene Teilprojekt 4, „Geochemische und geologische Untersuchungen in Vent-Gebieten des Ochotskischen Meeres“, beschäftigt sich mit der Vent-Geologie und Modellierung von Fluidflüssen im Cold-Vent-Gebiet des Derugin Beckens im zentralen Ochotskischen Meer, das durch seine einzigartigen ausgedehnten Barytvorkommen charakterisiert ist.

#### 3.1 Probennahme und Datenmaterial

Die Probennahmen im Derugin Becken erfolgten während zwei Expeditionen mit den russischen Forschungsschiffen RV Akademik M. A. Lavrentyev (LV28, 1998) und MV Marshal Gelovany (GE99, 1999).

Die Beprobungen und Beobachtungen während der Expeditionen LV28 und GE99 erfolgten entlang des abgegrenzten E-W verlaufenden, morphologischen Rückens im Nordosten des Derugin Beckens im Ochotskischen Meer [Biebow & Hütten, 1999; Biebow et al., 1999].

##### 3.1.1 Probennahmegeräte

Die Probennahme von Sedimentkernen und Barytpräzipitaten erfolgte für die hier betrachteten Proben mit Schwereloten, dem Hydrocorer und der Dredge. Details über die technische Ausstattung dieser Geräte und ihre Einsätze sowie die Beobachtungen mit Hilfe des Videoschlittens finden sich in den Fahrtberichten der jeweiligen Ausfahrten [Biebow & Hütten, 1999; Biebow et al., 1999].

**Videoschlitten.** Den Beprobungen ging eine eingehende Beobachtung des Meeresbodens mit dem geschleppten Videoschlitten (**OFOS, Ocean Floor Observation System**) voraus, der zusätzlich mit einer Fotokamera ausgestattet war.

**Dredge.** Zur Gewinnung großer Mengen von Barytpräzipitaten kam auf beiden Ausfahrten eine zylindrische Dredge mit einem Durchmesser von 50 cm zum Einsatz. Diese wurde mit Hilfe einer Winde über den hinteren A-Rahmen der Schiffe gefahren. Zur Registrierung des Bodenkontakts und Greifens der Dredge wurde ein RIKADENKI multi-pen-Rekorder verwendet. Die Analysen an den Barytproben fanden im Heimatlabor statt.

**Schwerelot und Hydrocorer.** Zur Probennahme von Sedimentkernen wurden Schwerelote (SL) und der Hydrocorer (HYC) des „Pacific Oceanological Institute“ in Vladivostok eingesetzt. Sofort nach der Kerngewinnung wurde an Bord die Temperatur, der pH-Wert und die Porosität in den beprobten Schichten bestimmt. Bei jeder Probennahme wurde die Sedimentstruktur, Schichtung und Lithologie der Sedimentkerne dokumentiert.

**Wasserschöpfer.** Wasserproben wurden mit Hilfe einer Wasserschöpfern-Rosette entnommen, die mit einer CTD (**C**onductivity-**T**emperatur-**D**epth) kombiniert war. Während die CTD ihren Weg in die Tiefe nahm, wurde die Temperatur, der Salzgehalt und die Trübung aufgezeichnet. Um Meerwasser aus definierten Tiefen zu erhalten, wurden die Wasserschöpfer auf dem Rückweg an die Wasseroberfläche in verschiedenen Tiefen geschlossen. Das Wasser wurde in Probenbehälter abgefüllt und teilweise sofort analysiert oder ins Heimatlabor zu weiteren Bestimmungen zurückgebracht.

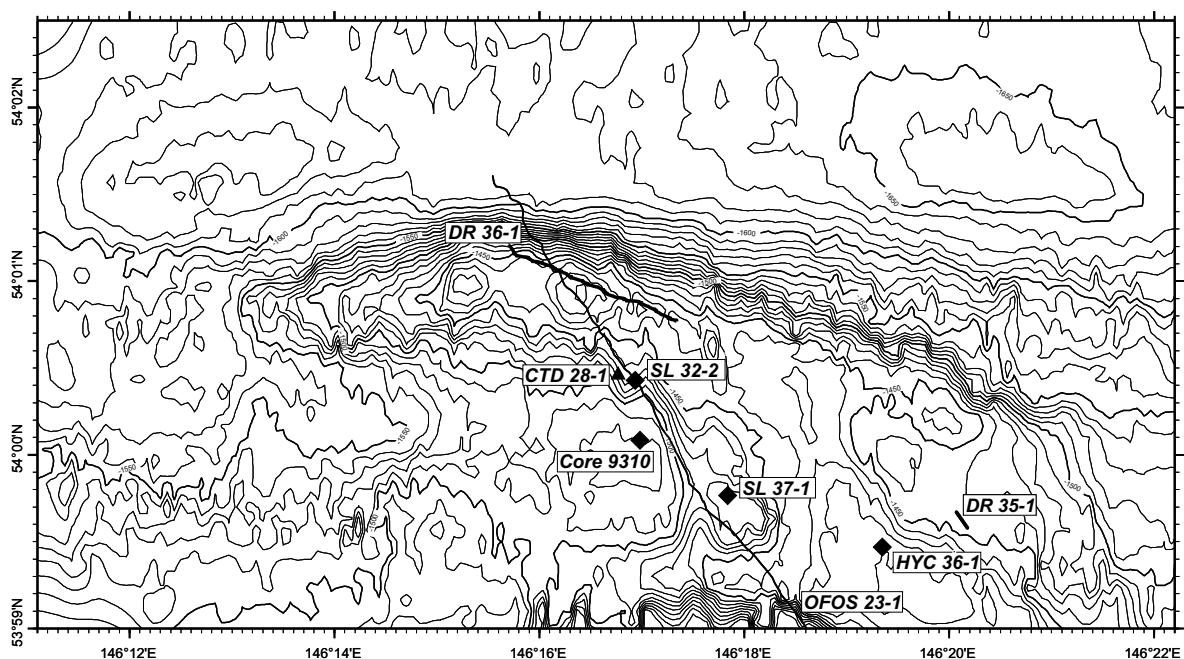
### 3.1.2 Porenwassergewinnung

Zur Gewinnung des Porenwassers wurde das frische Sediment in Tiefenintervalle unterschiedlicher Schichtdicke geteilt (1 bis 2 cm) und das Porenwasser in einer Polypropylen-Presse unter Druck (Argongas, ca. 3 bis 4 bar) durch Cellulose-Acetate-Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 µm gepresst und damit von der Sedimentmatrix, dem späteren Sedimentfilterkuchen, separiert. Die Prozedur wurde in einem Kühlraum bei 8°C durchgeführt, um der *in-situ*-Temperatur des Sedimentes möglichst nahe zu kommen. Auf diese Weise konnten temperaturbedingte Artefakte der Probengewinnung, wie Lösungs- und Fällungsreaktionen und die Veränderung des Karbonatgleichgewichts, das den pH-Wert bestimmt, weitgehend ausgeschlossen werden. Für die nachträglichen Messungen der Gesamtalkalität (TA), der H<sub>2</sub>S-Konzentration und der Konzentration von gelöstem anorganisch-gebundenem Kohlenstoff (DIC) wurden Aliquote vom Porenwasser abgefüllt und bis zur Messung gut verschlossen kühl gelagert. Weitere Porenwasser-Subproben zur

Bestimmung der Sulfat- und Halogenidkonzentration sowie sämtlicher Isotopen wurden sofort tiefgefroren, da deren Analysen später in Laboratorien an Land stattfanden. Die Sedimentkuchen wurden in Plastikbeutel verpackt und bei Raumtemperatur gelagert. Diese Proben wurden zur Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefelbestimmung sowie für die Sedimentaufschlussverfahren (Strontium- und Neodymisotopie) im Heimatlabor verwendet.

### 3.1.3 Probennahmestandorte

Die genaue Lage der Beprobungsstationen ist in Abbildung 3-1 dargestellt und in Tabelle 3-1 aufgelistet.



**Abb. 3-1:** Bathymetrische Karte des Derugin Beckens mit Lage der Probennahmestationen. Die Lokationen der beprobten Sedimentkerne sind durch Karos markiert, die der Dredge durch dicke Linien, und die Station der Wasserprobennahme ist mittels eines Dreiecks angegeben. Die dünne NW-SE verlaufende Linie beschreibt die Strecke der Videobeobachtung.

Der erste Dredge-Einsatz DR36 wurde entlang einer bereits durch Videobeobachtung bekannten Strecke im Derugin Becken in 1490 bis 1510 m Wassertiefe durchgeführt; der zweite Einsatz DR35 fand in größerer Wassertiefe (1600 m) ebenfalls auf der bekannten Strecke, jedoch im Südosten statt (Abb. 3-1). Bislang ist es unklar, ob es sich hier um zwei räumlich getrennte Barytvorkommen handelt. Die gesamte Ausbeute der nichtorientierten Barytpräzipitate lag bei über 100 kg.

Zwei 5 bis 6 m lange Sedimentkerne (SL32-2 und SL37-1) stammen jeweils direkt aus dem Bereich, der bis an die Meeresoberfläche anstehende Barytvorkommen aufweist. Ein weiterer Schwerelotkern (HYC36-1) wurde dagegen östlich der videobeobachteten Strecke gewonnen. Die Daten des Sedimentkerns 9310 dienen zum Teil als Referenz und wurden während der 25. Ausfahrt mit der RV Akademik A. Nesmeyanov 1993 im Bereich der videobeobachteten Strecke erhoben [Derkachev *et al.*, 2000]. Meerwasserproben wurden in einem Tiefenprofil direkt über dem Bereich massiver Barytpräzipitationen an der Station CTD28-1 genommen.

**Tab. 3-1:** Probennahmestationen im Derugin Becken, deren Wassertiefen und Koordinaten während der Ausfahrten mit den russischen Forschungsschiffen RV Akademik M. A. Lavrentyev (LV28, 1998) und MV Marshal Gelovany (GE99, 1999).

Ausfahrt	Instrument	Bezeichnung	Position	Wassertiefe
LV28	OFOS	OFOS23-1	53°59,170'N / 146°18,457'E bis 54°2,073'N / 146°14,906'E	1483 – 1665 m
LV28	Dredge	DR36	54°01,216'N / 146°15,686'E bis 54°00,780'N / 146°17,395'E	1490 – 1511 m
GE99	Dredge	DR35	53°59,586'N / 146°20,170'E bis 53°59,666'N / 146°20,079'E	1600 m
RV Akademik A. Nesmeyanov 25	Schwerelot	9310	54°00,07'N / 146°17,00'E	1507 m
LV28	Schwerelot	SL37-1	53°59,796'N / 146°17,830'E	1497 m
GE99	Schwerelot	SL32-2	54°00,441'N / 146°16,916'E	1510 m
GE99	Hydrocorer	HYC36-1	53°59,474'N / 146°19,369'E	1520 m
LV28	CTD	CTD28-1	54°00,480'N / 146°16,790'E	1507 m

Eine Beprobung im aktiven Zentrum eines Vent-Feldes war nicht möglich, da die massigen Barytpräzipitate eine Bohrung mit den eingesetzten herkömmlichen Geräten verhinderten. So standen für die Untersuchungen lediglich Sedimentkerne und Porenwasser aus dem Randgebiet eines aktiven Vent-Feldes zur Verfügung. Anhand dieser Proben ist es jedoch möglich, auch die Fluid- und Bariumflüsse im aktiven Zentrum des Vent-Feldes zu berechnen.

## 3.2 Porenwasser-Analytik

### 3.2.1 Nährstoffe

Die Methoden für die Nährstoffanalytik an Bord der Forschungsschiffe basieren auf den Anleitungen von *Gieskes et al.* [1981] und *Grasshoff et al.* [1983]. Die Nährstoffanalytik im Porenwasser umfasst die Konzentrationsbestimmung von Phosphat, Sulfid und Silikat. Die Analytik erfolgte auf den Ausfahrten LV28 und GE99 an einem Lambda 2 Photometer der Firma Perkin Elmer. Detaillierte Informationen über die angewendeten Methoden der Labore im Forschungszentrum GEOMAR sind enthalten unter:

[http://www.geomar.de/zd/labs/labore\\_umwelt/Meth\\_deutsch.html](http://www.geomar.de/zd/labs/labore_umwelt/Meth_deutsch.html).

**Phosphat.** Für die Bestimmung von Phosphat wurden 2 ml Porenwasser mit 4 ml deionisiertem Wasser, 0,1 ml Ascorbinsäure und 0,1 ml Heptamolybdatreagenz vermischt. Nach einer 10-minutigen Wartezeit erfolgte die photometrische Bestimmung bei 880 nm. Die Phosphatbestimmung wird in anoxischen Porenwässern durch die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{S}$  ( $> 1 \text{ mM}$ ) gestört. Die Störung ist anhand einer rotbraunen Färbung der Reagenzien- und Probenmischung erkennbar. Um das Sulfid aus Porenwasserproben, die eine Sulfidkonzentration von über 1 mM aufwiesen, auszutreiben, wurden die Probengefäße 1–2 Tage offen im Kühlschrank stehen gelassen.

**Sulfid.** Direkt nach der Gewinnung des Porenwassers (Kapitel 3.1) wurde ein Aliquot für die colorimetrische Sulfidbestimmung entnommen und mit Methylenblau als Farbreagenz versetzt. Dafür wurde 0,1 ml Zink-Acetat-Gelantine-Lösung in verschließbare Probengefäße vorgelegt und mit einem Aliquot von 0,5 ml Porenwasser vermischt, um das Sulfid als Zinksulfid zu binden. Nach Zugabe von 100  $\mu\text{l}$  Phenylendiamin und 100  $\mu\text{l}$   $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und einer einstündigen Inkubation bei 4 °C im Kühlschrank, erfolgte die Messung der Absorption bei 670 nm.

Unter Sulfid wird im Text stets die Summe aller Sulfid-Spezies verstanden, die je nach pH-Wert von  $\text{HS}^-$  bzw.  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  dominiert wird.

**Gelöstes Silikat.** Zur Analyse von gelöstem Silikat wurden 0,5 ml Probenwasser mit 0,5 ml deionisiertem Wasser verdünnt und mit 0,2 ml Heptamolybdatreagenz versetzt. Nach einer Wartezeit von 30 Minuten wurden jeweils 0,2 ml Oxalsäure und Ascorbinsäure hinzugefügt. Die Bildung des blaugefärbten Silicomolybdic-Komplexes dauerte 30 Minuten. Die Absorption wurde danach bei 810 nm photometrisch gemessen.



### 3.2.2 Gesamtalkalinität

Die Gesamtalkalinität (TA) wurde über Titration nach *Ivanenkov & Lyakhin* [1978] mit einer motorbetriebenen Bürette der Firma Metrohm (Dosimat 665) bestimmt. Hierzu wurde 1 ml Probe mit 0,02 N HCl und 5 ml deionisiertem Wasser versetzt. Die Proben wurden während der Titration kontinuierlich mit reinem Stickstoff begast, um Kohlendioxid zu beseitigen. Zur Verwendung kam ein Mischindikator aus Methylenblau und Methylrot, der einen Umschlagpunkt von grün zu hellem pink besaß (pH-Wert: 5,4 bis 5,5).

### 3.2.3 Sulfat und Halogenide

Die Bestimmung der Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  erfolgte mit Hilfe der IonenChromatographie (IC) am Forschungszentrum GEOMAR; die Geräte- und Methodenparameter sind in Tabelle 3-2 zusammengestellt.

**Tab. 3-2:** Geräte und Methodenparameter der IonenChromatographie (IC) am Forschungszentrum GEOMAR für die Halogenid- und Sulfatbestimmung.

<b>Geräte</b>	Sykam S1100 Solvent Delivery System Sykam S3111 Column Heating Modul Sykam S2210 Regeneration Valve Controller Spark Holland Basic und Marathon Probengeber	
<b>Säule</b>	Anionentrennsäule LCA A14 mit Vorsäule	
<b>Detektoren</b>	$\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ : Leitfähigkeitsdetektor Sykam S3110 mit Suppressor-Verfahren $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ : UV-Detektor Linear UVIS 200 ( $\text{Br}^-$ : 204 nm, $\text{I}^-$ : 232 nm)	
	<b><math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{Br}^-</math>, <math>\text{SO}_4^{2-}</math></b>	<b><math>\text{I}^-</math></b>
<b>Eluent</b>	7,5 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung	80 mM NaCl-Lösung
<b>Injektionsvolumen</b>	20 $\mu\text{l}$	20 $\mu\text{l}$
<b>Injektionsmethode</b>	Loop-Fill (Total)	Loop-Fill (Total)
<b>Probenfließrate</b>	1,75 ml/min	1,9 ml/min
<b>Temperatur</b>	70°C	70°C
<b>Kalibration</b>	Standards aus Verdünnung des IAPSO mit Eluenten, Integration über Peakfläche	Standards aus Verdünnung von KI mit Eluenten, Integration über Peakfläche
<b>Verdünnung</b>	1: 50 mit Eluenten	Keine
<b>Qualitätskontrolle</b>	nach jeder 10. Probe 1 IAPSO Doppelbestimmung jeder Probe	Nach jeder 10. Probe 15,1 $\mu\text{M}$ KI-Lösung als Standard Doppelbestimmung jeder Probe
<b>Richtigkeit</b>	$\text{Cl}^-$ : 0,5 % $\text{Br}^-$ : 2 % $\text{SO}_4^{2-}$ : 1,2 %	$\text{I}^-$ : 1,5 %
<b>Präzision</b>	$\text{Cl}^-$ : 1,5 % $\text{Br}^-$ : 1 % $\text{SO}_4^{2-}$ : 1,5	$\text{I}^-$ : 1,5 %

### 3.2.4 Hauptelemente

Die Konzentrationsbestimmungen der Elemente Barium, Strontium, Bor, Magnesium, Lithium, Natrium, Kalium, Kalzium und Mangan im Porenwasser fanden am Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer) im Forschungszentrum GEOMAR statt. Die Mess- und Geräteparameter sind in Tabelle 3-3 aufgelistet.

**Tab. 3-3:** Mess- und Geräteparameter für die Hauptelementanalytik am Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer) des Forschungszentrums GEOMAR.

Gerät	Jobin Yvon 170 Ultratrace	Elemente	Wellenlänge / nm
<b>Sprühkammer</b>	Scott Double Path	<b>B</b>	249,773
<b>Plasmafackel</b>	JY Demountable Quart Torch	<b>Mn</b>	257,610
<b>Zerstäuber</b>	Cross-Flow	<b>Mg</b>	279,553
<b>Zerstäuber-Vordruck</b>	3 bar	<b>Ca</b>	317,933
<b>Plasma-Leistung</b>	1200 W	<b>Na</b>	330,237
<b>Gasfließraten</b>		<b>Sr</b>	407,771
<b>Plasma</b>	12 l/min	<b>Ba</b>	455,500
<b>Coating</b>	0,3 l/min	<b>Li</b>	670,784
<b>Nebulizer</b>	0,35 l/min	<b>K</b>	766,490
<b>Pumpgeschwindigkeit</b>	20 Upm		
<b>Probenfließrate</b>	1 ml/min		
<b>Spülzeit</b>	60 sec		
<b>Verzögerungszeit</b>	40 sec		
<b>Rekalibrierung</b>	nach etwa 7 Proben		

### 3.2.5 Gelöster anorganischer Kohlenstoff

Zur Analyse des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC), d.h. die Summe aller gelösten Karbonatspezies, wurden 2 ml Porenwasser abgefüllt und tiefgefroren. Die Messungen erfolgten im Labor des Forschungszentrums GEOMAR an einem GasChromatographen (GC) der Firma Shimadzu (GC14). Ein Volumen von 100 µl einer erst unmittelbar vor der Messung aufgetauten Probe wurde direkt in eine mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> befüllten Zelle in den Gaschromatographen injiziert. Hier erfolgte die Reduktion des CO<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub>, welches mit Hilfe eines **Flammen-Ionisations-Detektors** (FID) gemessen wurde.

### 3.2.6 Stabile Isotopensysteme

Die Fraktionierung stabiler Isotope bezeichnet die Verteilung der Isotope eines Elementes zwischen verschiedenen Phasen, Mineralen, Molekülen, Organismen. Sie ist Ausdruck eines Isotopeneffektes, der auf dem Massenunterschied der Isotope beruht, der geringe Unterschiede der Schwingungsfrequenzen im Molekül oder Kristallgitter zur Folge hat. Da die relative Massendifferenz stabiler Isotope mit zunehmenden Atomgewicht abnimmt, ist die Fraktionierung besonders bei leichten Elementen zu beobachten. In der hier vorgestellten Arbeit kommen die stabilen Isotopensysteme von O, H, C und S zur Anwendung.

Die einzelnen Isotopenverhältnisse werden als  $\delta$ -Werte in Promille angegeben und in Beziehung zu einem internationalen Standard (Tab. 3-4) gesetzt:

$$\delta R(\text{‰}) = \left( \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \right) \cdot 1000 \quad (3-1)$$

Hierbei ist R das Isotopen-Verhältnis des untersuchten Elements (z.B.  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  und  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ), das unter gleichen Bedingungen für Standard und Probe massenspektrometrisch ermittelt wird. Positive und negative  $\delta$ -Werte zeigen demnach eine Anreicherung oder Verarmung des schwereren Isotops gegenüber dem jeweiligen Standard an. Der Standard bildet daher in der entsprechenden  $\delta$ -Wert-Skala den Nullpunkt.

**Tab. 3-4:** Stabile Isotopensysteme und die dazugehörigen Standards.

Isotopen	Standard
$^2\text{H}/^1\text{H}$	SMOW: Standard Mean Ocean Water
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	SMOW: Standard Mean Ocean Water
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	PDB: Pee Dee Belemnite
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	CDT: Canyon Diabolo Troilit

Die Verteilung der Isotopen zwischen unterschiedlichen Substanzen werden als Isotopenfraktionierung bezeichnet. Quantitativ lässt sich das Maß der Fraktionierung durch den Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  wie folgt ausdrücken ( $R$  = Verhältnis  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  und  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ):

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (3-2)$$

Hierbei bezieht sich  $R_A$  auf das Ausgangsverhältnis und  $R_B$  auf das Endverhältnis nach der Reaktion. Der Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  kann mittels folgender Gleichung berechnet werden:

$$\alpha_{A-B} = \frac{1000 + \delta A}{1000 + \delta B} \quad (3-3)$$

Viele Fraktionierungen resultieren aus Isotopeneffekten, die sich nach Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen zwei Phasen ergeben. Die Isotopenaustauschreaktionen sind dabei schnell und reversibel. Dagegen beruhen kinetische Isotopeneffekte (KIE) darauf, dass das leichte Isotop schneller reagiert oder diffundiert als das schwerere. Ist die Isotopenaustauschreaktion irreversibel oder die Rückreaktion so langsam, dass sie für den betrachteten Zeitraum irrelevant ist, entsteht ein Reservoir-effekt. Hiervon sind insbesondere biologische Prozesse und Phasenübergänge betroffen. Mit dem Ansatz der **Rayleigh-Fraktionierung** kann der  $\delta$ -Wert der residualen Phase berechnet werden, aus der ein Isotop des betrachteten Elementes kontinuierlich mit dem konstanten Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  entfernt wird [Claypool & Kaplan, 1974]. Hierbei ist zu erwähnen, dass der Fraktionierungsfaktor eine Temperaturabhängigkeit besitzt [z.B. Botz *et al.*, 1996]

### 3.2.6.1 $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta\text{D}$ der Wasserproben

Die Bestimmung der  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Isotopenverhältnisse am Porenwasser erfolgte durch das GCA-Labor in Sehnde. Das Messprinzip für  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse in Wasserproben basiert auf dem vollständigen Sauerstoffaustausch zwischen Wassersauerstoff und  $\text{CO}_2$ -Gas, welches mit dem Probenwasser equilibriert. Da die Isotopenfraktionierung für dieses System für verschiedene Temperaturen bekannt ist, konnte durch die massenspektrometrische Analyse des  $\text{CO}_2$  der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wassers bestimmt werden [Epstein & Mayeda, 1953].



Hierzu wurden etwa 5 ml der Wasserproben in trockene Reaktionsgefäße gefüllt und mit Kohlendioxid überschichtet, wobei das schwere Kohlendioxid die leichtere Atmosphärenluft verdrängte. Nach einer vollständigen Begasung wurden die Reaktionsgefäße über ein Ventil verschlossen. Da die Isotopenfraktionierung zwischen Wasser- und CO<sub>2</sub>-Sauerstoff temperaturabhängig ist, wurden die Reaktionsgefäße in ein Wasserbad überführt, welches eine konstante Temperatur von 25°C besaß. Nach Einstellung des isotopischen Gleichgewichtes zwischen der Gas- und Wasserphase nach etwa 2 Stunden wurde das CO<sub>2</sub> mit einem Massenspektrometer MAT251 der Firma Finnigan analysiert. Die Reproduzierbarkeit der  $\delta$ -Werte lag bei  $\pm 0,05$  ‰  $\delta^{18}\text{O}$ .

Die Bestimmung des  $\delta\text{D}$ -Wertes geschah über die Analyse des durch Reduktion von wassergebildetem Wasserstoffgases. Die Reaktion erfolgte durch die Katalysierung über Zn-Granulat in 4 Stunden bei 430°C. Die Reproduzierbarkeit der  $\delta$ -Werte lag hier bei  $\pm 1,01$  ‰ SMOW  $\delta\text{D}$ .

### 3.2.6.2 $\delta^{13}\text{C}$ von Methan

Die Bestimmung von  $\delta^{13}\text{C}$  an Methan wurde ebenfalls vom GCA-Labor in Sehnde durchgeführt. Die Bestimmung erfolgte über die Oxidation des Methans zu CO<sub>2</sub>, welches im Anschluss auf sein 44/45-Verhältnis über einen vorgeschalteten *Continuous Flow* an einem Massenspektrometer (Finnigan MAT252) bestimmt wurde.

### 3.2.7 Radiogene Isotope: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Die Strontium-Isotopenzusammensetzung in den Porenwässern (sowie die der Sedimente und der Baryte, Kapitel 3.3.5 und 3.4.5) wurden am **ThermIonenMassenSpektrometer** (TIMS) der Firma Finnigan (MAT262) am Forschungszentrum GEOMAR gemessen. Das Ergebnis wird als  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis angegeben. Eine Korrektur über den mitgemessenen Standard NBS 987 (SrCO<sub>3</sub>) war aufgrund der Abweichungen, die im Rahmen der Messgenauigkeit lagen, nicht notwendig (NBS 987-Standard:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71025 \pm 0.000008$ ). Die folgende Beschreibung der Sr-Analytik ist für Isotopenmessungen an Porenwässern, Sedimenten und Baryten angewendet worden.

**Strontiumtrennung über Ionentauscher-Technik.** Das Prinzip der Strontiumtrennung basiert auf Ionentauscherharz. Ionentauscher sind Verbindungen mit Gerüststruktur, deren Gerüst Ionenladungen trägt. In Hohlräumen oder Kanälen des Gerüsts befinden sich bewegliche Gegenionen. Bei Kationentauschern ist die Gerüststruktur anionisch und die beweglichen Ionen

sind Kationen, bei Anionentauschen ist es der gegengesetzte Fall. Die Aufgabe der Ionentauscher ist die gezielte Entfernung von Ionen aus Wässern oder Lösungen.

Zwischen 100 und 200 µl Porenwasser wurde in einem 7 ml-Teflonbecher (Savillex) eingedampft und im Anschluss mit 0,5 ml 2,7 N HCl aufgenommen. Die Separation des Strontiums von der Gesamtlösung erfolgte über eine mit 2,7 N HCl konditionierte und 3 ml beladene Kationenaustauschsäule (50W-X8-Tauscherharz; 200–400 mesh, BioRad). Die Fraktion 23–30 ml beinhaltet das abgetrennte Strontium, welches aufgefangen und eingedampft wurde.

Ein detaillierter Ablauf der anschließenden Messung am Thermionenmassenspektrometer ist in Tabelle 3-5 dargestellt.

**Tab. 3-5:** Mess- und Geräteparameter für die Bestimmung der Strontium-Isotopenverhältnisse im Porenwasser mit Hilfe des Thermionenmassenspektrometers (TIMS) am Forschungszentrum GEOMAR.

<b>Gerät:</b>	Finnigan MAT262
<b>Geräteeinstellung:</b>	positiv; simultan; Faraday-Cups
<b>Ion:</b>	Sr <sup>+</sup>
<b>Massen:</b>	m/z = 84 m/z = 85 (Rb-Kontrolle) m/z = 86 m/z = 87 m/z = 88 m/z = 86,5 (Grundlinie)
<b>Filamente:</b>	Re-Singelfilamente, geglüht Ausglühen der Filamente 30min bei 4,6 A ( $<1 \cdot 10^{-6}$ mbar)
<b>Probenmenge:</b>	ca. 500 ng Sr
<b>Ladetechnik</b>	- Ta <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> auf das Filament geben - bei 0,5 A eindampfen lassen (nicht trocknen) - Probe mit H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> als Ladelösung auf das Filament geben - stufenweise bis 2 A eindampfen und glühen
<b>Vakuum:</b>	Ionenquelle: $< 1 \cdot 10^{-7}$ mbar Analysator: $< 5 \cdot 10^{-8}$ mbar
<b>Peak Scan:</b>	Nach jeder Änderung der Cup-Konfiguration
<b>Filamentstrom:</b>	etwa 300 0mA
<b>Ionenstrom:</b>	30-50 pA
<b>Messung:</b>	5 Blöcke á 20 Scans
<b>Standard:</b>	NBS 987 (SrCO <sub>3</sub> ) mit $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71025 \pm 0.000008$

### 3.3 Sediment-Analytik

#### 3.3.1 pH-Wert und Temperatur

Die Messung des pH-Wertes fand in den einzelnen Segmenten der frischen Sedimente statt, die mit dem Hydro-Corer und den Schwereloten gewonnen wurden. Während der pH-Wert-Messung mit einer Einstech-pH-Elektrode (GAT Ionotrode IJ42) wurde gleichzeitig auch die Sedimenttemperatur in °C aufgenommen. Die pH-Elektrode wurde mit den in synthetischem Meerwasser angesetzten Puffersubstanzen 2-Amino-2-menthyl-1,3-propan-diol (BIS) und 2-Aminopyridin (AMPY) kalibriert [Dickson, 1993]. Die Spannung und Temperatur der Puffer wurden gemessen und der temperaturabhängige pH-Wert nach Dickson [1993] berechnet.

#### 3.3.2 Porosität

Die Porosität  $\phi$  des Sediments wurde durch Wägung eines definierten Volumens feuchten Sedimentes, anschließender Trocknung und erneuten Wägens bestimmt. Sie kann als dimensionslose Fraktion ( $\leq 1,0$ ) oder in Prozent (0 bis 100 %) angegeben werden, wobei für die weiteren Untersuchungen in der hier vorliegenden Arbeit der dimensionslose Porositätsfaktor zur Anwendung kommt:

$$\phi = \frac{Volumen_{Wasser}}{Volumen_{feuchtes\ Sediment}} = \frac{Volumen_{Wasser}}{Volumen_{Wasser} + Volumen_{Sediment}} \quad (3-5)$$

Die Volumen wurden aus dem Quotient der Masse und Dichte berechnet. Für das Porenwasser wurde eine Dichte  $\rho_{PW}$  von 1,02567 g/ml und für das Sediment eine Dichte von  $\rho_{TS}$  von 2,6 g/ml angenommen.

#### 3.3.3 Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefelgehalt

Der Gesamtkohlenstoff- (TC), partikuläre organische Kohlenstoff- (POC), Schwefel- (S) und Stickstoffgehalt (N) der Sedimentpresskuchen wurde nach Verbrennen der Proben in einem Elementanalysator (Carlo Erba NA 1500) in Form von  $CO_2$ ,  $SO_2$  und  $NO_2$  bestimmt. Hierzu wurde ein Aliquot der Sedimentprobe gefriergetrocknet und homogenisiert. Zwischen 3 und 10 mg Probenmaterial wurden in Zinn- (für TC und S) oder Silbertiegel (für POC) eingewogen. Die Proben für die POC-Bestimmung wurden zuvor mit HCl entkarbonatisiert. Zur Kalibrierung der Kohlenstoffbestimmung diente Acetanilid; zur Schwefelbestimmung wurde 2,5-Bis-(5-tert-butyl-2-

benzo-oxazol-2-yl)-thiophen als Eichsubstanz verwendet. Zusätzlich zum doppelt gemessenen Probensatz wurden zwei hausinterne Standards und vier Leerwerte gemessen. Die relative Standardabweichung lag für C bei 0,61 %, für S bei 3,47 % und für N bei 1,43 %.

### 3.3.4 Sedimentaufschlussverfahren

Für die Analyse der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - und  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Isotopenverhältnisse im Sediment war die vollständige Auflösung der Sedimente notwendig. Eine Subprobe des Sedimentpresskuchens wurde bei 60°C über Nacht im Trockenschrank getrocknet und in einem Achatmörser zerkleinert und homogenisiert. Etwa 100 mg der Probe wurden in einem Savillex-Teflonbehälter (15 ml) mit 3 ml HF (40%, suprapur), 1 ml  $\text{HNO}_3$  (65%, suprapur) und ein Tropfen  $\text{HClO}_4$  (60%, p.a.) versetzt und mit geschlossenem Deckel bei 190°C über Nacht gekocht. Anschließend wurden die Lösungen bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit 1 ml 2 N HCl erneut aufgenommen und abgeraucht. Das Abrauchen und Aufnehmen wurde bis zu dreimal wiederholt. Barytrückstände, die sich durch das Sedimentaufschlussverfahren nicht lösten, wurden durch Zentrifugation von dem in HCl gelöstem Sediment getrennt und wie im folgenden Kapitel 3.3.5 beschrieben weiterbearbeitet und analysiert.

### 3.3.5 Radiogene Isotope: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ und $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$

**$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .** Zur Ermittlung des  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses im Sediment wurde wie bereits im Kapitel 3.2.7 beschrieben verfahren. Die Säulentrennung erfolgte damit analog zur  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Bestimmung im Porenwasser. Als Probenmaterial diente die Aufschlusslösung aus etwa 100 mg Sedimenteinswaage aus Kapitel 3.3.4.

**$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ .** Die Neodymtrennung (aus etwa 100 mg Sedimenteinswaage) erfolgte gleich im Anschluss nach der Sr-Abtrennung ebenfalls über Ionenauschertechnik. Die Eluierung des Neodyms erfolgte mit 25 ml 0,189 N HCl im Anschluss der Strontiumtrennung aus der gleichen Ionenauschersäule (Kapitel 3.2.7). Diese wurde eingedampft, mit 0,25 ml 0,189 N HCl aufgenommen und auf eine mit 0,189 N HCl konditionierte Säule mit 3 ml Ln-Tauscherharz (50–100 mesh, Eichrom) aufgetragen. Nach dem Eindringen der Probe wurden weitere 0,189 N HCl auf die Säule gegeben. Die Fraktion 17,5–25 ml beinhaltet das abgetrennte Neodym, welches aufgefangen und anschließend eingedampft wurde. Der detaillierte Ablauf der Messung und die Geräteparameter sind in Tabelle 3-6 dargestellt.



**Tab. 3-6:** Mess- und Geräteparameter für die Bestimmung des Neodym-Isotopenverhältnisses im Sediment mit Hilfe des Thermionenmassenspektrometers (TIMS) am Forschungszentrum GEOMAR.

<b>Gerät:</b>	Finnigan MAT262
<b>Geräteeinstellung:</b>	positiv
<b>Ion:</b>	Nd <sup>+</sup>
<b>Massen:</b>	m/z = 143 m/z = 144 m/z = 145 m/z = 146 m/z = 150
<b>Filamente:</b>	Re-Doppelfilamente, gegläht Ausglühen der Filamente 30min bei 4,6 A ( $<1 \cdot 10^{-6}$ mbar)
<b>Probenmenge:</b>	500ng
<b>Ladetechnik</b>	- Probe mit 3 µl HCl+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Ladelösung tropfenweise auf das Filament geben - bis zu einer rotbraunen Färbung trocknen, jedoch nicht glühen lassen
<b>Vakuum:</b>	Ionenquelle: $<1 \cdot 10^{-7}$ mbar Analysator: $<5 \cdot 10^{-8}$ mbar
<b>Peak Scan:</b>	Nach jeder Änderung der Cup-Konfiguration
<b>Filamentstrom:</b>	etwa 1950 mA
<b>Ionenstrom:</b>	1 V
<b>Messung:</b>	5 Blöcke á 20 Scans
<b>Standard:</b>	SPEX mit <sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd: 0,511705 ± 0,000007

### 3.4 Baryt-Analytik

#### 3.4.1 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der Mineralphasen

Aussagen über die qualitative und semi-quantitative Zusammensetzung des untersuchten Materials können mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD, **X-Ray Diffraction**) ermittelt werden. Das Messprinzip beruht auf der Bestimmung von Beugungserscheinungen der Röntgenstrahlen an verschiedenen Gitternetzebenen der Kristalle über die Bragg'sche Reflexion:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \vartheta \quad (3-6)$$

mit:    n = Anzahl der Perioden  
           λ = Wellenlänge  
           d = Abstand der Kristallebenen  
           ϑ = Einfallswinkel des Kristalls

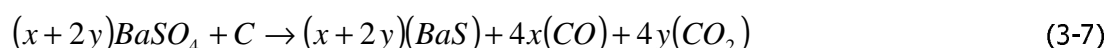
Es wurde ein Analysegerät der Firma Philips mit Probenwechsler und Steuereinheit (PW 1710), Goniometerarm (PW 1820) und Co-Röhre (PW 2236/20, λ Co K<sub>α</sub> = 1,7903 Å) am Forschungszentrum GEOMAR verwendet. Die Datenaufnahme und -weiterverarbeitung erfolgte über die Philips Software ADP und das Shareware Programm MacDiff 3.1.2.<sup>®</sup>. Die Analyse der Proben fand an nicht orientierten Pulverpräparaten statt. Die getrocknete Probe wurde gemörsert und mit Korundpulver (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) als internen Standard im Verhältnis 1:5 mit Ethanol im Mörser homogenisiert. Die d-Werte des aufgezeichneten Diffraktogramms können anhand des (012) Korund-Reflex mit einem d-Wert von 3,479 Å korrigiert werden. Als Grundlage für eine qualitative Mineralbestimmung dient die JCPDS-Kartei. Der zu untersuchende Winkelbereich 2θ beträgt für Baryt- und Celestitmineral-Analysen 60° bis 70°. Die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme erfolgt im *stepp-scan*-Modus mit Schritten von 0,01 und 0,02°2θ sowie mit Zählzeiten zwischen 1 bis 4 sec.

#### 3.4.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Welche Bildungsmechanismen bei der Kristallisation der Barytpräzipitate vorherrschten, können durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an den Mineralphasen aufgeklärt werden. Ein CamScan **RasterelEktronenMikroskop** (REM) des Forschungszentrums GEOMAR wurde für die Analysen eingesetzt, die über sekundäre und rückgestreute Elektronen erfolgten. Dünnschliffe der Baryte und Barytbruchstücke wurden auf Aluminiumträger fixiert und mit Kohlenstoff bedampft. Die Beschleunigungsspannung während der Untersuchung betrug 5 bis 20 kV; der Strahlstrom lag zwischen 1,5 und 2 mA.

### 3.4.3 Stabile Isotopenuntersuchungen: $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}$

**$\delta^{18}\text{O}$ .** Die Bestimmung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Sulfates der Barytproben erfolgte massenspektrometrisch unter Verwendung des Messgases  $\text{CO}_2$  nach der Methode von *Sakai & Krouse* [1971] an der University of Calgary. Hierzu wurden 4 bis 6 mg  $\text{BaSO}_4$  mit der gleichen Menge an reinem Graphit gemischt, homogenisiert und in einer Platinfolie 30 min unter Vakuum bei etwa 600°C von organischen Kontaminationen befreit. Die Überführung des Sulfat-Sauerstoffs in  $\text{CO}_2$  erfolgte durch die thermische Zersetzung bei 1100°C gemäß:



mit:  $x = 0$  entspricht 100 %  $\text{CO}_2$ -Produktion  
 $y = 0$  entspricht 100 % CO-Produktion

In der zur Verfügung stehenden Präparationsanlage wurden ca. 75 %  $\text{CO}_2$  und 25 % CO erzeugt. Da eine Isotopenfraktionierung zwischen  $\text{CO}_2$  und CO auftritt, muss der gesamte Sauerstoff in  $\text{CO}_2$  überführt werden. Dazu wurde das gebildete CO durch Hochspannungsentladungen (ca. 1 kV) zwischen zwei Platinelektroden zu C und  $\text{CO}_2$  disproportioniert [*Ress & Holt*, 1991]. Das nach *Sakai & Krouse* [1971] und *Shakur* [1982] kryogen gereinigte  $\text{CO}_2$  stand damit massenspektrometrischen Messung zur Verfügung. Die Reproduzierbarkeit der Sauerstoffisotopenmessungen ist in der Regel besser als  $\pm 0,5$  %.

**$\delta^{34}\text{S}$ .** Die Bestimmung der  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisse der Barytproben fand an der Ruhr-Universität Bochum statt und wurde ohne weitere Aufbereitung massenspektrometrisch über das 66/64-Massenverhältnis von ionisiertem  $\text{SO}_2^+$ -Gas ermittelt. Für die Überführung des Bariumsulfates zu  $\text{SO}_2$  wurden die Proben analysenfein gemahlen und mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$  im Verhältnis 1  $\text{BaSO}_4$  : 10  $\text{V}_2\text{O}_5$  : 10  $\text{SiO}_2$  homogenisiert. Die thermische Zersetzung des  $\text{BaSO}_4$  und Reaktion zu  $\text{SO}_2$  erfolgte bei 1200°C über 20 Minuten im *online*-Verfahren mit anschließender kryogener Reinigung des Gases [*Yanadisawa & Sakai*, 1983]. Die Bestimmung der Isotopenverhältnisse erfolgte an einem Finnigan MAT251 Massenspektrometer mit einer Reproduzierbarkeit von  $\pm 0,3$  %.

### 3.4.4 Barytaufschlussverfahren

Das Aufschlussverfahren für Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ) erfolgte in Anlehnung an *Takano & Watanuki* [1972] und ist im folgendem Schema detailliert wiedergegeben:

**Tab. 3-7:** Schema des Barytaufschlussverfahrens in Anlehnung an *Takano & Watanuki* [1972].

<b>Probenvorbereitung</b>	trocknen und mörsern
<b>Probeneinwaage</b>	10–30 mg Probe in Teflon-Tiegel (Savillex)
<b>Aufschlusslösung</b>	2 ml HI (Iodwasserstoffsäure, 57 %)
<b>Aufschlussgerät</b>	Druckaufschlussblock PDS-6 mit aluminiumummantelten PTFE-Aufschlussgefäßen nach <i>Heinrichs</i> [1989 & 1990]
<b>Aufschlusszeit</b>	4 Stunden
<b>Aufschlussstemperatur</b>	180°C
	anschließendes Abkühlen und Abrauchen des Bariumrückstandes
<b>Reinigen von HI</b>	2 ml HCl (2 N) und anschließendes Abrauchen ca. 6 Durchgänge bis HI vollständig abgeraucht (bis keine Verfärbung mehr vorhanden ist)
<b>Lagerung</b>	in 2 ml 2 N HCl

Das Prinzip des Aufschließens von Baryt beruht auf der Reduktion des gebundenen Sulfats zu gasförmigen Sulfid mittels Iodwasserstoffsäure:



Die  $^{226}\text{Ra}$ -Abtrennung mit Hilfe von Sr-Spec basiert auf  $\text{HNO}_3$ -Chemie. Dazu wurde der in HCl gelöste Bariumrückstand in  $\text{HNO}_3$  überführt. Die dazu notwendigen chemischen Schritte sind in Tabelle 3-8 aufgelistet:

**Tab. 3-8:** Schema zur Überführung des Bariumrückstandes von HCl-haltige Lösung in  $\text{HNO}_3$ -haltige Lösung.

<b>Tauscherharz</b>	2 ml 50W-X8-Harz (100–200 mesh, BioRad)
Reinigung:	- 2 N HCl (voll)
Konditionierung:	- 2 N HCl (voll)
<b>Probe in 2 ml 2 N HCl</b>	- auf Säule geben - mit 10 ml 2 N HCl Probe auffangen
	Probe abrauchen und mit 3 N $\text{HNO}_3$ aufnehmen

### 3.4.5 Radiogene und radioaktive Isotope in Baryten

**Radiogene Isotope  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .** Zur Ermittlung des Isotopenverhältnisses von  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in den Barytproben wurde das gleiche Verfahren und die gleiche Säulentrennung verwendet wie zur  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Bestimmung im Porenwasser (Kapitel 3.2.7). Für die Strontium-Säulentrennung wurde ein Aliquot mit mindestens 500 ng Sr aus dem gelösten Bariumrückstand in 2 N HCl-haltiger Lösung aus Kapitel 3.4.4 verwendet.

**Radioaktive Isotope  $^{226}\text{Ra}$ .** Der Schwerpunkt der hier vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung der Kenn- und Einflussgrößen der für die Barytpräzipitation verantwortlichen Prozesse. Darüber hinaus wurde an dieser Stelle versucht, über die Einführung einer Zeitskala die Zeitspanne abzuschätzen, in der die Baryte im Derugin Becken präzipitierten. Als Datierungsmaterial eignen sich die Barytpräzipitate des Derugin Beckens. Mit Hilfe der Angaben über die Wachstumsraten wäre es möglich, die Ergebnisse der Modellvorstellungen zu verifiziert (Kapitel 5.2). Abhängig von dem zu datierenden Zeitraum bieten sich verschiedene Datierungsmethoden mittels radioaktiver Isotope an [Ivanovitsch & Harmon, 1992]. Da hier davon ausgegangen wird, dass die Baryte aus den Dredgen DR35 und DR36 nicht älter als 8000 Jahre sind, wurde versucht den Zerfall von  $^{226}\text{Radium}$  als Geochronometer auf die Barytproben anzuwenden. Eine erfolgreiche Anwendung des  $^{226}\text{Ra}$ -Zerfalls als Geochronometer für Baryt im marinen Milieu zeigten bereits Paytan *et al.* [1996]. Vergleichbare Untersuchungen zur Altersbestimmung von Manganknollen an marinen Standorten wurden von Liebetrau *et al.* [2002] durchgeführt.

$^{226}\text{Ra}$ , mit einer Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 1600$  Jahre, geht aus dem Zerfall des Mutterisotops  $^{230}\text{Th}$  hervor (Uranzerfallsfamilie).  $^{230}\text{Th}$  ist hauptsächlich in der oberen Sedimentsäule vorzufinden, da es nach der Produktion über den Zerfall von  $^{234}\text{U}$  schnell aus der Wassersäule entfernt wird [Cochran, 1992]. Das kurzlebige  $^{228}\text{Ra}$  ( $t_{1/2} = 5,75$  Jahre) ist das Tochterisotop von  $^{232}\text{Th}$  aus der Thoriumzerfallsfamilie.

Die Voraussetzungen für die Verwendung des  $^{226}\text{Ra}$ -Geochronometers sind ein konstantes Initialverhältnis der Proben, ein konstanter Radiumfluss während der Barytpräzipitation (bekannte Genese) und ein möglichst rezentes bis subrezentes Alter. Die Anwesenheit von chemosynthetischen Würmern der Familie Sclerolinidae auf der Oberfläche der Probe DR35-4, lässt darauf schließen, dass diese Probe während der Probenahme unter aktivem Fluidfluss gestanden haben muss [Sahling *et al.*, eingereicht]. Diese Organismen sind nur unter den reduzierenden Bedingungen des Fluidmilieus lebensfähig, was zu der Annahme führt, dass diese Probe als rezent bis subrezent betrachtet werden kann und damit ideales Probematerial für die  $^{226}\text{Ra}$ -Datierung darstellt.

**Prinzip der  $^{226}\text{Ra}$ -Datierungsmethode.** Präzipitate in denen das Tochternuklid eine höhere Aktivität aufweist, als das Mutternuklid ( $^{226}\text{Ra}$ -Aktivität  $>$   $^{230}\text{Th}$ -Aktivität), können, sofern das System hinreichend geschlossen ist, mit der Excess-Methode (Überschussmethode) datiert werden.  $^{226}\text{Ra}$ -Excess-Aktivität ( $^{226}\text{Ra}_{\text{Ax}}$ ) berechnet sich aus Subtraktion der  $^{230}\text{Th}$ -Aktivität von der Gesamt- $^{226}\text{Ra}$ -Aktivität. Grundlage der Gleichung für die Excess-Datierung ist die, auf ein stabiles Isotop normierte, radioaktive Grundgleichung. In Ermangelung eines stabiles Radium-Isotops, wird auf Barium normiert. Es muss also die Voraussetzung erfüllt sein, dass das  $^{226}\text{Ra}_{\text{Ax}}/\text{Ba}$ -Verhältnis über den betrachteten Zeitraum konstant geblieben ist.

$$\left( \frac{^{226}\text{Ra}_{\text{Ax}}}{\text{Ba}} \right)_t = \left( \frac{^{226}\text{Ra}_{\text{Ax}}}{\text{Ba}} \right)_0 \cdot e^{-\lambda_{226}t} \quad (3-9)$$

Dabei ist  $^{226}\text{Ra}_{\text{Ax}} = ^{226}\text{Ra}_A - ^{230}\text{Th}_A$  ( $A$  = Aktivität). Das Ra/Ba-Verhältnis mit dem Index  $t$  wurde zum Zeitpunkt  $t$  gebildet, das mit dem Index  $0$  stammt aus der jüngsten Lage und entspricht bei unveränderten Bedingungen dem Initialwert. Durch Auflösen nach  $t$  erhält man die Gleichung für das Alter:

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left( \frac{\left( \frac{^{226}\text{Ra}_{\text{Ax}}}{\text{Ba}} \right)_0}{\left( \frac{^{226}\text{Ra}_{\text{Ax}}}{\text{Ba}} \right)_t} \right) \quad (3-10)$$

Zukünftige weitere Messungen, sowohl der Baryten als auch des Poren- und Meerwassers, müssen bestätigen, dass ein solches System in den Baryten des Derugin Beckens besteht, damit über diese Methode Wachstumsraten bestimmt werden können. Die Bestimmung absoluter Alter wäre nur an rezenten Proben möglich.

**Bestimmung der Radiumkonzentration mit Isotopenverdünnung mittels TIMS.** Der Vorteil der Bestimmung der Ra-Isotope und Ra-Konzentrationen über Thermionenmassenspektrometrie (TIMS) gegenüber der Bestimmung über Gamma-Detektoren ist die Verwendung von deutlich kleineren Probenmengen und damit eine bessere Auflösung bei der Bestimmung des Wachstumsverhaltens von Baryten. Um die Radiumkonzentration von Baryt massenspektrometrisch bestimmen zu können, mussten aus dem in Kapitel 3.4.4 vorgestellten Baryt-Aufschluss die Haupt- und Spurenelemente weitgehend abgetrennt werden. Die Analytik erfolgte in Anlehnung an Gussone [1999] und Liebetrau et al. [2002]. Die Probenquantität sollte für eine einwandfreie

Analytik 8 mg Barium nicht überschreiten, da sonst die Kapazität der Tauschersäulen überschritten wird, die sich aus 1,6 ml Sr-Spec Tauscherharz ergeben. Eine höhere Menge Barium hätte eine Überladung des Tauscherharzes zur Folge und eine einwandfreie Abtrennung des Radiums von dem Bariumanteil wäre nicht mehr gewährleistet.

**Spike-Zugabe.** Die  $^{226}\text{Ra}$ -Konzentration wurde über die Isotopenverdünnungsmethode bestimmt, wobei das Prinzip darin besteht, die Radiumkonzentration einer unbekannten Probe durch eine definierte Zugabe eines Spikes zu bestimmen. Der Spike stellt eine Lösung dar, deren Konzentration und Isotopie bekannt ist. Es sollte das Isotopenverhältnis des Spikes möglichst unterschiedlich von der Probe sein. Als Spike diente eine von *Gussone* [1999] hergestellte Radiumlösung mit bekannter  $^{228}\text{Ra}$ -Konzentration. Eine anschließende Korrektur der Isotopenkomposition der hier gemessenen Probe musste nicht durchgeführt werden, da keine  $^{228}\text{Ra}$ -Isotope an einer ungespikten Probe nachgewiesen wurde. Der Spike wird vor dem Barytaufschlussverfahren (Kapitel 3.4.4) zu der Probe gegeben.

Die aufwendige Chemie der  $^{226}\text{Ra}$ -Bestimmung ist in Tabelle 3-9 wiedergegeben.

**Tab. 3-9:** Ra-Trennschema in Anlehnung an *Gussone* [1999] und *Liebetrau et al.* [2002].

---

**Vorreinigung der Probe zur Entfernung von Ca, Na, K, U, Th, V und Fe**

**1. Reinigung:**

<b>Tauscherharz</b>	15 ml 50W X8 (100–200 mesh, BioRad)
Reinigung:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 4 N <math>\text{HNO}_3</math> (voll)</li> <li>- <math>\text{H}_2\text{O}</math> (voll)</li> <li>- 6 N HCl (halbvoll)</li> </ul>
Konditionierung:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 3 N HCl (halbvoll)</li> </ul>
<b>Probe in 3 N HCl</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- in 1 ml auf Säule geben</li> <li>- mit 2 ml 3 N HCl nachspülen</li> <li>- mit 3 ml 4 N <math>\text{HNO}_3</math> Ra auffangen</li> </ul>
Probe abrauchen und in 1 ml 3 N HCl aufnehmen	

**2. Reinigung:**

<b>Tauscherharz</b>	2 ml 50W X8 (200–400 mesh, BioRad)
Reinigung:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 4 N <math>\text{HNO}_3</math> (voll)</li> <li>- <math>\text{H}_2\text{O}</math> (voll)</li> <li>- 6 N HCl (halbvoll)</li> </ul>
Konditionierung:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 3 N HCl (halbvoll)</li> </ul>
<b>Probe in 3 N HCl</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- in 1 ml auf Säule geben</li> <li>- mit 2 ml 3 N HCl nachspülen</li> <li>- mit 3 ml 4 N <math>\text{HNO}_3</math> Ra auffangen</li> </ul>
Probe abrauchen und in 0,5 ml 3 N $\text{HNO}_3$ aufnehmen	

---

**Ra-Ba-Trennung**

<b>Tauscherharz</b>	1,6 ml Sr-Spec
Reinigung:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 3 ml 3 N <math>\text{HNO}_3</math></li> <li>- 15 ml <math>\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>- 5 mal wiederholen</li> </ul>
Konditionierung:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 7 ml 3 N <math>\text{HNO}_3</math></li> </ul>
<b>Probe in 3 N <math>\text{HNO}_3</math></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- in 1 ml auf Säule geben</li> <li>- mit 2 ml 3 N <math>\text{HNO}_3</math> nachspülen</li> <li>- mit 10 ml 3 N <math>\text{HNO}_3</math> Ra auffangen</li> </ul>
Probe abrauchen und anschließend mehrfach mit Perchlorsäure einengen, um eine Zerstörung von Harzrückständen und eine Homogenisierung zu bewirken	
Probe anschließend in 100 $\mu\text{l}$ 7 N $\text{HNO}_3$ aufnehmen	

---



Die Geräteparameter und ein detaillierter Ablauf der Messung sind in Tabelle 3-10 dargestellt.

**Tab. 3-10:** Mess- und Geräteparameter für die Bestimmung des Ra-Isotopenverhältnisses an Barytproben mit Hilfe des Thermionenmassenspektrometers (TIMS) am Forschungszentrum GEOMAR.

<i>Gerät:</i>	Finnigan MAT262 RPQ+
<b>Geräteeinstellung:</b>	positiv; sequenziell; sekundärer Elektronenvervielfacher
<b>Ion:</b>	Ra <sup>+</sup>
<b>Massen:</b>	m/z = 226 m/z = 228
<b>Filamente:</b>	Re-Singelfilamente, zone refined
<b>Probenmenge:</b>	50–200 fg Ra
Ladetechnik:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 3 µl 7 N HNO<sub>3</sub> auf Probe und mit 2 µl H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Ladelösung zusammenführen</li> <li>- auf das Filament geben <ul style="list-style-type: none"> <li>- bei 0,9 A Probe trocknen lassen</li> <li>- auf 1,5 A Probe sitzen lassen</li> <li>- 5 bis 10 sec Probe glühen lassen</li> </ul> </li> <li>- 1 µl Ta<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> auf das Filament geben <ul style="list-style-type: none"> <li>- bei 0,9 A Probe trocknen lassen</li> <li>- auf 1,5 A einige Sekunden sitzen lassen</li> <li>- Probe bis kurz vor dem Glühen erhitzen</li> </ul> </li> </ul>
<b>Vakuum:</b>	Ionenquelle: < 1·10 <sup>-7</sup> mbar Analysator: < 5·10 <sup>-8</sup> mbar
<b>Filamenttempertur:</b>	1250–1450°C
<b>Ionenstrom:</b>	100 cps
<b>Messung:</b>	5–8 Blöcke á 20 Scans
<b>Standard:</b>	hausinterner <sup>226</sup> Ra-Lösung mit bekannter Aktivität

## 3.5 Modellierung von Porenwasserprofilen

### 3.5.1 Grundlagen

Die mathematische Beschreibung der Transportprozesse und diagenetischen Prozesse in Sedimenten ermöglicht die Quantifizierung von Größen, wie z.B. Fluidaufstiegsgeschwindigkeiten und Flussraten, die durch Analyse der gemessenen Konzentrationstiefenverteilung von chemischen Substanzen allein nicht bestimmbar sind. Ein Ziel dieses Kapitels ist es, durch Anwendung eines einfachen mathematischen Modells die Fluidgeschwindigkeit,  $w$ , der im Derugin-Becken aus dem Sediment austretenden Fluide zu bestimmen. Hierzu werden die vom Modell generierten Konzentrationsprofile an die gemessenen Profile chemisch-inerter Komponenten des Fluids angepasst. Die Betrachtung verschiedener Substanzen im Fluid dient der Verifizierung des gewählten Modellansatzes. Ein weiteres Ziel dieses Kapitels ist die Quantifizierung von Raten und Stoffflüssen reaktionsfreudiger Fluidkomponenten über ein gekoppeltes Transport-Reaktions-Modell. Hierbei fließt das Ergebnis der Fluidgeschwindigkeit,  $w$ , aus dem Modell der Bestimmung der Fluidgeschwindigkeit in die weiteren Berechnungen ein.

### 3.5.2 Modellbeschreibung

Der Transport und die frühdiagenetischen Reaktionen von chemischen Substanzen in Sedimenten (Porenwasser und Festphase) lassen sich mathematisch durch eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung beschreiben. Für die eindimensionale Konzentrationsverteilung von im Porenwasser gelösten Substanzen hat *Berner* [1980] die folgende allgemeine diagenetische Grundgleichung aufgestellt:

$$\frac{\partial \phi C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -D_s \phi \frac{\partial C}{\partial x} - w \phi C \right) + \phi \sum_j R_j \quad (3-11)$$

Die Terme der rechten Seite von Gleichung 3-11 repräsentieren die drei Hauptprozesse: Diffusion, Advektion und chemische Reaktionen. Nichtlokale Transportprozesse, wie z.B. Bioirrigation, werden hier nicht berücksichtigt. Für die zu untersuchenden Sedimente des Untersuchungsgebietes leisten sie keinen nennenswerten Beitrag zum Stofftransport.

### 3.5.2.1 Bestimmung der Fluidgeschwindigkeit

Da zur Quantifizierung der Fluidgeschwindigkeit (Advektion),  $w$ , nur chemisch-inerte Fluidkomponenten betrachtet werden, kann der Reaktionsterm vernachlässigt werden. Im folgenden werden die Terme der Diffusion und Advektion sowie die Parameter und Konstanten detailliert vorgestellt.

**Diffusion.** Der erste Term in Gleichung 3-11 repräsentiert den diffusiven Transport gelöster Substanzen in poröser Matrix (Sediment) in Analogie zum 2. Fick'schen Gesetz. Da die Sedimentpartikel den zurückgelegten Weg des gelösten Teilchens, im Vergleich zu dem in freier Lösung verlängern, muss der Diffusionskoeffizient in Meerwasser (freie Lösung),  $D_{MW}$ , um diese Wegdifferenz korrigiert werden [Berner, 1980]:

$$D_s = \frac{D_{MW}}{\Theta^2} \quad (3-12)$$

Dies geschieht durch Einführung der Tortuosität,  $\Theta$ , welche das Verhältnis von tatsächlich zurückgelegter Strecke zum linearen Abstand des Anfangs- und Endpunktes darstellt. Die Tortuosität lässt sich experimentell durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmen oder durch eine Reihe von theoretischen und empirischen Gleichungen berechnen. Boudreau [1997] gibt hierzu einen Überblick und favorisiert die folgende Relation:

$$\Theta^2(x) = 1 - \ln(\phi(x)^2) = 1 - 2 \ln \phi(x) \quad (3-13)$$

Hierbei beschreibt die Porosität,  $\phi$ , das Verhältnis des Porenwasservolumens zu dem Gesamtvolumen des Sediments [z.B. Boudreau, 1997]:

$$\phi(x) = \phi_\infty + (\phi_0 - \phi_\infty) \cdot e^{-p \cdot x} \quad (3-14)$$

Wobei  $\phi_0$  die Porosität bei einer Sedimenttiefe von 0 cm und  $\phi_\infty$  die Porosität in unendlicher Sedimenttiefe darstellt. Der Dämpfungskoeffizient der Porositätsabnahme mit zunehmender Sedimenttiefe wird durch  $p$  beschrieben.

Nach *Li & Gregory* [1974] ist der Diffusionskoeffizient in Meerwasser,  $D_{MW}$ , in guter Näherung proportional zum molekularen Diffusionskoeffizienten in unendlich verdünnter Lösung  $D_0$ :

$$D_{MW} \approx \frac{\mu_0}{\mu_{MW}} D_0 \quad (3-15)$$

wobei die Viskosität,  $\mu_0/\mu_{MW}$ , in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Salinität durch eine empirische Gleichung [*Li & Gregory*, 1974] berechnet wird. Der molekulare Diffusionskoeffizient,  $D_0$ , für ungeladene Moleküle kann näherungsweise über die Stokes-Einstein-Gleichung oder empirische Beziehungen [*Hayduk & Laudie*, 1974] berechnet werden. Für geladene Moleküle kann die Formel für Temperaturabhängigkeit verwendet werden:

$$D_m = (m_0 + m_1 \cdot T) \quad (3-16)$$

Eine umfangreiche Aufstellung der Parameter  $m_0$  und  $m_1$  für verschiedene Kationen und Anionen findet sich in *Boudreau* [1997].

In Sedimenten, in denen hydrodynamischer Fluidfluss auftritt, muss im allgemeinen auch die Dispersion berücksichtigt werden. Dies geschieht durch Einführung eines effektiven vertikalen Dispersionskoeffizienten,  $D^*$ , [*Appelo & Postma*, 1992]:

$$D^* = D_s + \alpha w \quad (3-17)$$

Bei moderaten Advektionsgeschwindigkeiten, wie sie in Cold-Vent-Gebieten auftreten (bis wenige 100 cm/a), bleibt das Produkt aus Dispersivität,  $\alpha$ , und Fluidfluss,  $w$ , jedoch Größenordnungen kleiner als der Diffusionskoeffizient,  $D_s$ . Damit ist nach *Wallmann et al.* [1997] die Dispersion vernachlässigbar.

**Advektion.** Der zweite Term in Gleichung 3-11 beschreibt den advektiven Transport von Porenwasser relativ zur Bewegung des Bezugssystems, welches durch die Sediment-Wasser-Grenzfläche gebildet wird. Das Vorzeichen für den Advektionsterm wurde in der Differentialgleichung 3-11 (entgegen der üblichen Konvention) so gewählt, dass der zu bestimmende, nach oben gerichtete Fluidfluss ein positives Vorzeichen besitzt. Die Geschwindigkeit

des advektiven Transports,  $w$ , setzt sich aus drei Komponenten zusammen: (i) dem nach oben gerichteten Fluidfluss,  $w_s$ , (ii) dem nach unten gerichteten Fluss, welcher durch die Sedimentation,  $v_s$ , hervorgerufen wird, und (iii) den nach oben gerichteten Fluss, der durch die Kompaktion hervorgerufen wird, wobei hier im wesentlichen die ersten zwei Komponenten für die Bestimmung des Fluidflusses in Betracht gezogen werden.

$$w(x) = w_s(x) + v_s(x) \quad (3-18)$$

mit:

$$w_s(x) = -\frac{w_0 \cdot \phi_0}{\phi(x)} \quad (3-19)$$

wobei  $w_0$  die Advektionsgeschwindigkeit und  $\phi_0$  die Porosität an der Sediment-Wasser-Grenzfläche ( $x = 0$  cm) darstellen, sowie:

$$v_s(x) = \frac{v_L \cdot \phi_L}{\phi(x)} \quad (3-20)$$

wobei  $v_L$  die Sedimentationsrate und  $\phi_L$  und Porosität in der Sedimenttiefe ( $x = L$  cm) darstellen.

Für Gleichung 3-11 folgt damit:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi(x) \cdot C(x,t)) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \phi(x) \cdot \frac{D_m}{\theta^2} \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x}(\phi(x) \cdot (w_s(x) + v_s(x)) \cdot C(x,t)) + \phi(x) \sum_j R_j \quad (3-21)$$

**Numerische Lösung.** Die obere Randbedingung ist durch die Konzentration im Bodenwasser ( $x = 0$ ) und die untere Randbedingung durch die Konzentration am Kernende ( $x = L$ ) gegeben:

$$C(x = 0) = C_0 \quad \text{und} \quad C(x = L) = C_L \quad (3-22)$$

Gleichung 3-21 kann mit Hilfe der NDSolve-Funktion von MATHEMATICA® numerisch gelöst werden.

Da bei chemisch-inerten Komponenten der Reaktionsterm  $\Sigma R$  gleich Null gesetzt werden kann, ist der einzige unbekannte Parameter die Geschwindigkeit des nach oben gerichteten Fluidflusses,  $w_s$ . Dieser Parameter kann durch iterative Minimierung der Gauß'schen Fehlerquadrate aus den Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationen bestimmt werden.

Alle entscheidenden Variablen und Parameter, die zur Berechnung der Advektionsgeschwindigkeiten notwendig sind, werden zur Übersicht in Tabelle 3-13 am Ende des Kapitels zusammengefasst.

### 3.5.2.2 Bestimmung der Raten und Flüsse

Auf Basis der allgemeinen Differentialgleichung für Frühdiagenese (Gleichung 3-11) nach *Berner* [1980] können über verschiedene Komponenten die entsprechenden Raten bestimmt werden. Da zur Quantifizierung der Raten reaktive Fluidkomponenten betrachtet werden, darf der Reaktionsterm bei dieser Bestimmung diesmal nicht vernachlässigt werden.

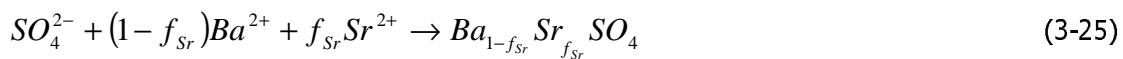
Anzumerken ist außerdem, dass der nach oben gerichtete Advektionsfluss,  $w_s$ , für die Ratenbestimmung keine Variable mehr darstellt, da dieser auf Basis des vorhergehenden Kapitels bestimmt werden kann. Durch optimale Anpassung der modellierten Konzentrationstiefenprofile verschiedener Komponenten an die entsprechenden Messdaten, können die Ratentiefenprofile der zugehörigen chemischen Reaktionen bestimmt werden.

Die zur Modellierung notwendigen parametrischen Beschreibungen der verschiedenen Raten sind durch empirische Funktionen gegeben. Die Ratengleichungen sind in Tabelle 3-11 beschrieben.

**Tab. 3-11:** Verwendete Ratengleichungen für das Modell zur Ratenbestimmung.

<b>Parameter</b>	<b>Ratengleichungen</b>
Anaerobe Methanoxidation:	$R_{AMO}(x,t) = -k_{AMO} [SO_4^{2-}] [CH_4] \quad (3-23)$
Barytfällung/-Lösung:	$R_{Ba}(x,t) = k_{Ba} \frac{[SO_4^{2-}] [Ba^{2+}]}{K_{spBaSO_4}} \cdot R_{Boltzmann}(x) \quad (3-24)$

Im folgenden soll kurz auf die parametrische Beschreibung der chemischen bzw. mikrobiellen Reaktionen der beteiligten Komponenten eingegangen werden. Die Reaktionen werden beschrieben durch die Barytfällung (Gleichung 3-25) und die anaerobe Methanoxidation (Gleichung 3-26), welche zur Reduktion von Sulfat und damit zur Barytauflösung führt:



**SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und CH<sub>4</sub>.** Die mikrobielle Reaktion für die mit der Methanoxidation gekoppelten Sulfatreduktion (anaerobe Methanoxidation) ist hauptsächlich von der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- und der CH<sub>4</sub>-Konzentration abhängig sowie von der kinetischen Konstante für anaerobe Methanoxidation  $k_{SO_4CH_4}$ . Die Rate wird durch eine Reaktion 2. Ordnung beschrieben. Diese stellt jedoch nur eine vereinfachte Reaktionsordnung dar, gibt aber gut die Konzentrationsprofile und den geochemischen Mechanismus wieder [Berner, 1980; Westrich & Berner, 1984].

**Ba<sup>2+</sup> und Sr<sup>2+</sup>.** Da die Löslichkeitskonstante für Baryt,  $K_{spBaSO_4}$ , in Meerwasser schwer zu bestimmen ist, wird hier vorausgesetzt, dass sie im Bereich der Bodenwassersättigung liegt und das Produkt der Bodenwasserkonzentration von Sulfat und Barium darstellt. Die kinetische Konstante für die Barytfällung wird mit  $k_{BaSO_4}$  bezeichnet. Da davon ausgegangen werden kann, dass die Strontiumkonzentration durch Lösungs- und Fällungsreaktionen von Baryt bestimmt wird und nicht reines Celestit (SrSO<sub>4</sub>) auftritt, wird die Sr<sup>2+</sup>-Rate durch die Molfraktion,  $f_{Sr}$ , von SrSO<sub>4</sub> in BaSO<sub>4</sub> beschrieben.

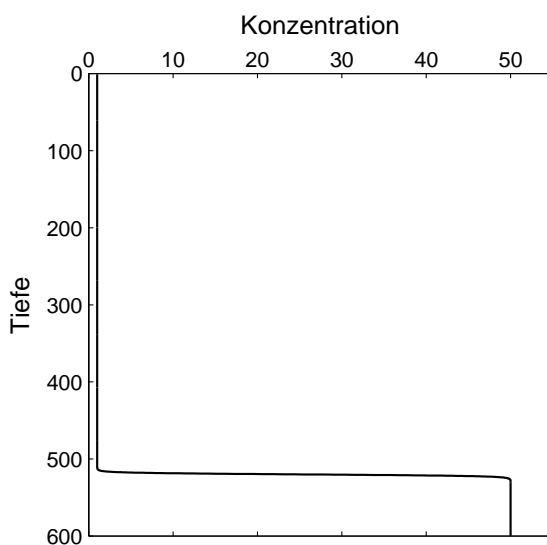
Die Boltzmann-Funktion wird an dieser Stelle eingesetzt, um den Einfluss des  $\text{BaSO}_4$  in der Feststoffphase an der Basis des Kerns SL32-2 auf die Barium- bzw. Strontiumkonzentration in der Flüssigphase zu simulieren (Kapitel 4.2, Abb. 4-14).

$$R_{\text{Boltzmann}}(x) = \frac{a_1 - a_2}{1 + e^{\frac{x-x_0}{d_x}}} + a_2 \quad (3-27)$$

wobei  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $x_0$  und  $d_x$  Anpassungsparameter sind:

mit:  $a_1 = 1$                        $a_2 = 50$   
 $d_x = 1$                          $x = \text{Tiefe bei } x \text{ cm}$   
 $x_0 = 540 \text{ cm}$  (entspricht Kerntiefe mit  $\text{BaSO}_4$ )

Hierbei wird angenommen, dass der in etwa 540 cm Sedimenttiefe befindliche Baryt unter den reduzierenden Bedingungen aufgelöst wird und das Konzentrationstiefenprofil von Barium und Strontium maßgeblich beeinflusst. Abbildung 3-2 zeigt den Verlauf der Boltzmann-Funktion:



**Abb. 3-2:** Simulation des Einflusses des Feststoffanteils von Baryt in 540 cm Sedimenttiefe auf das Verhalten von gelöstem Barium und Strontium im Porenwasser über den Einsatz der Boltzmannfunktion.

**HS<sup>-</sup>.** Die chemische Reaktion für Sulfid ist ebenfalls abhängig von der kinetischen Konstante für die anaerobe Methanoxidation  $k_{\text{SO}_4\text{CH}_4}$ , wobei hier zu beachten ist, dass die Reaktion in die entgegengesetzte Richtung abläuft, da bei der anaeroben Methanoxidation die Reduktion von  $\text{SO}_4^{2-}$  zur Bildung von  $\text{HS}^-$  führt und daher ein umgekehrtes Vorzeichen besitzt.



Für jede gelöste Substanz lässt sich die Differentialgleichung 3-11 aufstellen und numerisch mit Hilfe der NDSolve-Funktion des Programms MATHEMATICA® lösen. Die entsprechenden Differentialgleichungen sind in Tabelle 3-12 aufgelistet.

**Tab. 3-12:** Verwendete Differentialgleichungen für das Modell zur Ratenbestimmung.

Differentialgleichungen	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	$\frac{\partial}{\partial t}(\phi(x) \cdot C_{SO_4}(x, t)) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \phi(x) \cdot \frac{D_m^{SO_4}(x)}{\theta^2(x)} \cdot \frac{\partial C_{SO_4}(x, t)}{\partial x} \right) +$ $\frac{\partial}{\partial x} \cdot (\phi(x) \cdot (w_S(x) + v_S(x)) \cdot C_{SO_4}(x, t)) - \phi(x) \cdot R_{AMO}(x, t) + \phi(x) \cdot R_{Ba}(x, t)$
	(3-28)
CH <sub>4</sub> :	$\frac{\partial}{\partial t}(\phi(x) \cdot C_{CH_4}(x, t)) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \phi(x) \cdot \frac{D_m^{CH_4}(x)}{\theta^2(x)} \cdot \frac{\partial C_{CH_4}(x, t)}{\partial x} \right) +$ $\frac{\partial}{\partial x} \cdot (\phi(x) \cdot (w_S(x) + v_S(x)) \cdot C_{CH_4}(x, t)) - \phi(x) \cdot R_{AMO}(x, t)$
	(3-29)
Ba <sup>2+</sup> :	$\frac{\partial}{\partial t}(\phi(x) \cdot C_{Ba}(x, t)) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \phi(x) \cdot \frac{D_m^{Ba}(x)}{\theta^2(x)} \cdot \frac{\partial C_{Ba}(x, t)}{\partial x} \right) +$ $\frac{\partial}{\partial x} \cdot (\phi(x) \cdot (w_S(x) + v_S(x)) \cdot C_{Ba}(x, t)) + \phi(x) \cdot (1 - f_{Sr}) \cdot R_{Ba}(x, t)$
	(3-30)
Sr <sup>2+</sup> :	$\frac{\partial}{\partial t}(\phi(x) \cdot C_{Sr}(x, t)) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \phi(x) \cdot \frac{D_m^{Sr}(x)}{\theta^2(x)} \cdot \frac{\partial C_{Sr}(x, t)}{\partial x} \right) +$ $\frac{\partial}{\partial x} \cdot (\phi(x) \cdot (w_S(x) + v_S(x)) \cdot C_{Sr}(x, t)) + \phi(x) \cdot f_{Sr} \cdot R_{Ba}(x, t)$
	(3-31)
HS <sup>-</sup> :	$\frac{\partial}{\partial t}(\phi(x) \cdot C_{HS}(x, t)) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \phi(x) \cdot \frac{D_m^{HS}(x)}{\theta^2(x)} \cdot \frac{\partial C_{HS}(x, t)}{\partial x} \right) +$ $\frac{\partial}{\partial x} \cdot (\phi(x) \cdot (w_S(x) + v_S(x)) \cdot C_{HS}(x, t)) + \phi(x) \cdot R_{AMO}(x, t)$
	(3-32)

Die Definitionen der in Gleichung 3-23 bis 3-32 verwendeten Parametern sind in Tabelle 3-13 aufgelistet.

**Tab. 3-13:** Definition der in Gleichung 3-23 bis 3-32 verwendeten Variablen und Parameter sowie deren Einheiten.

Variable	Definition	Einheit
$C$	Konzentration der Substanz im Porenwasser in Sedimenttiefe $x$	mM
$C_0$	Bodenwasserkonzentration der Substanz ( $x = 0$ cm)	mM
$C_L$	Konzentration der Substanz in der Sedimenttiefe $x = L$ cm	mM
$x$	Sedimenttiefe	cm
$w$	Advektionsgeschwindigkeit	cm/a
$v$	Sedimentationsrate	cm/ka
$T$	Temperatur	°C
$L$	Sedimenttiefe am unteren Rand (tiefster Konzentrationsmesspunkt)	cm
$D_0$	Molekularer Diffusionskoeffizient in unendlich verdünnter Lösung	cm <sup>2</sup> /a
$D_{MW}$	Molekularer Diffusionskoeffizient im Meerwasser	cm <sup>2</sup> /a
$D_m$	Molekularer Diffusionskoeffizient (temperaturkorrigiert)	cm <sup>2</sup> /a
$D_s$	effektiver Diffusionskoeffizient im Porenwasser	cm <sup>2</sup> /a
$\mu_0/\mu_{MW}$	Relative Viskosität (verdünnte Lösung/Meerwasser)	dimensionslos
$\theta$	Tortuosität	dimensionslos
$\phi_0$	Porosität bei 0 cm Tiefe	dimensionslos
$\phi_\infty$	Porosität am unteren Rand	dimensionslos
$\rho$	Dämpfungskoeffizient der $\phi$ -Abnahme mit der Tiefe	1/cm
$t$	Zeit	a
$R_{\text{Boltzmann}}$	Konstante der Boltzmannfunktion	dimensionslos
$f_{Sr}$	Molfraktion von SrSO <sub>4</sub> in BaSO <sub>4</sub>	dimensionslos
$k_{AMO}$	kinetische Konstante für anaerobe Methanoxidation	cm <sup>3</sup> /(mM a)
$k_{BaSO_4}$	kinetische Konstante für Baryt-Fällung	mM/a
$K_{spBaSO_4}$	Löslichkeitskonstante für Baryt in Meerwasser	mM <sup>2</sup>

## 4 Ergebnisse

Die Porenwässer und Sedimente der Kerne SL32-2, HYC36-1 und SL37-1 sowie verschiedene Barytproben der Dredgen DR35 und DR36 wurden unter Anwendung der in Kapitel 3 beschriebenen Methoden untersucht. Der Kern SL32-2 ist dem Randgebiet einer aktiven Vent-Region zuzuordnen, während die Kerne HYC36-1 und SL37-1 außerhalb eines Vent-Feldes liegen. Die Vent-unbeeinflussten Kerne SL37-1 und HYC36-1 liegen in einer Entfernung von 1555 m und 4170 m südöstlich vom Vent-beeinflussten Kern SL32-2 (Abb. 3-1). Die Proben der Dredge DR35 stammen aus dem südöstlichen Teil und die der Dredge DR36 aus dem nördlichen Teil des Untersuchungsgebietes (Abb. 3-1).

### 4.1 Porenwasser

Die gemessenen Konzentrationen und Isotopenverhältnisse von im Porenwasser gelösten Elementen und Verbindungen sind im folgenden in Abhängigkeit von der Sedimenttiefe graphisch dargestellt und ihre Besonderheiten werden kurz beschrieben.

#### 4.1.1 Konzentrationsverteilungen im Porenwasser

Als genereller Trend ist im Vent-nahen Kern SL32-2 zu erkennen, dass die Konzentrationen aller Messdaten im Porenwasser mit zunehmender Sedimenttiefe deutlich ab- oder zunehmen, während in den Vent-fernen Kernen HYC36-1 und SL37-1 nur geringe oder keine Änderungen der Konzentrationsverläufe festzustellen sind. Die Daten sind entsprechend der Reihenfolge der Frühdiagenese dargestellt [z.B. *Froelich et al.*, 1979; *Hesse*, 1989]. Die zugehörigen Daten sind in Anhang 9-1 und 9-2 in tabellarischer Form einzusehen.

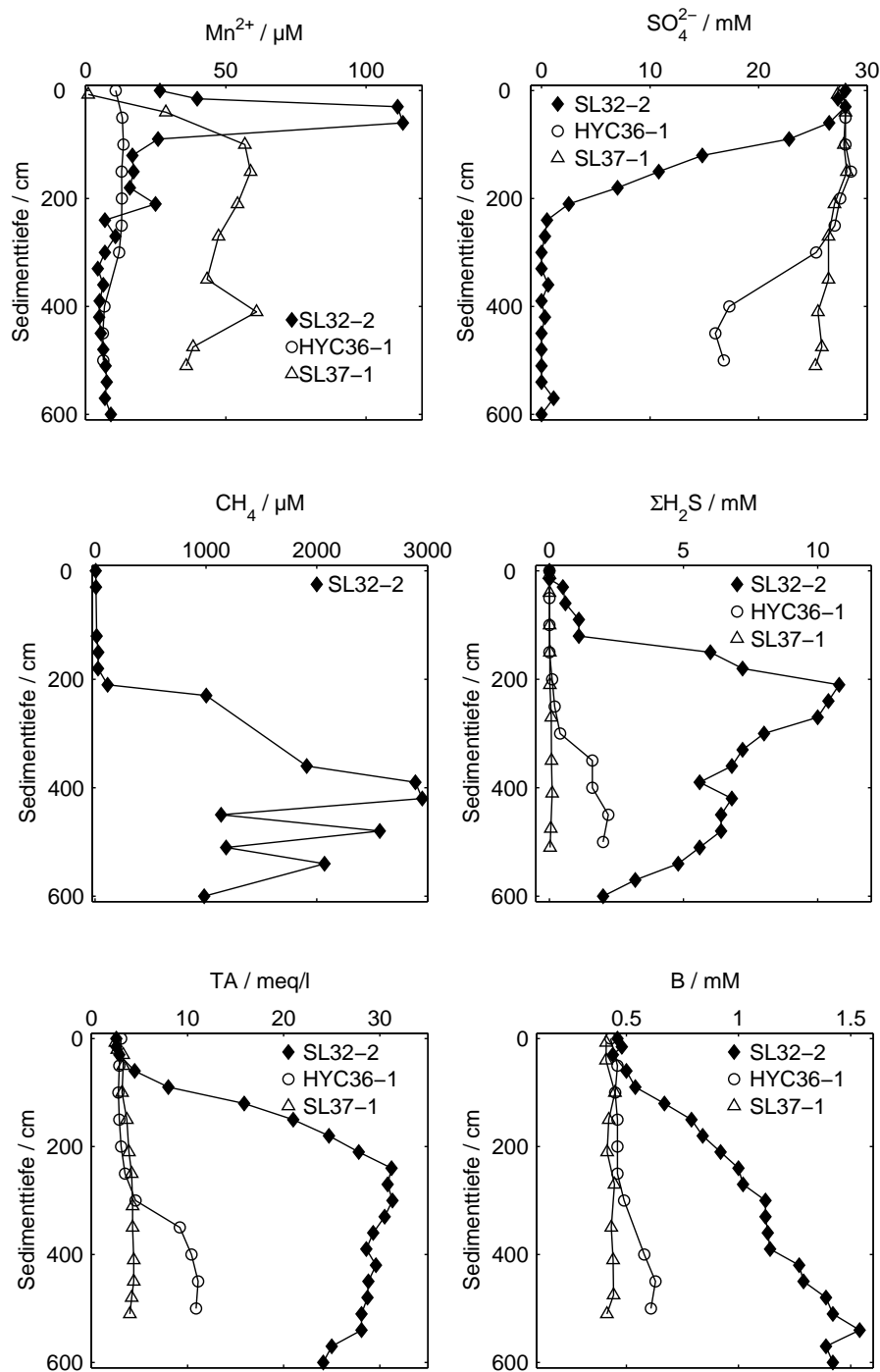
**Nitrat, Mangan, Sulfat, Methan, Sulfid, Alkalinität, Bor (Abb. 4-1).** Nitrat wurde bei einer Nachweisgrenze von  $> 2-3 \mu\text{M}$  in keinem der untersuchten Sedimentkerne nachgewiesen. Dies deutet auf eine sehr hohe Denitrifikationsrate in den Sedimenten hin. In einer Wasserprobe [CTD28-1, Abb. 3-1 sowie *Biebow & Hütten*, 1999] wurde in 1493 m Wassertiefe eine Nitratkonzentration von  $42,4 \mu\text{M}$  gemessen.

Gelöstes, zweiwertiges **Mangan** im Porenwasser wird beim Abbau von partikulärem organischen Kohlenstoff (POC) über festes, vierwertiges Mangan (Manganoxide) gebildet und kann in größeren Sedimenttiefen wieder (z.B. als Ca-reiche Mischkarbonate) gefällt werden. Im Porenwasser des Kerns SL32-2 wird ein Mn-Konzentrationsmaximum von 113  $\mu\text{M}$  in einer Sedimenttiefe zwischen 60 und 90 cm beobachtet. Die Mn-Konzentration nimmt darunter auf etwa 4 bis 9  $\mu\text{M}$  in größerer Tiefe ab, was auf eine Wiederausfällung hindeutet. Die Mangankonzentration des Kerns SL37-1 steigt von 0,9  $\mu\text{M}$  in 0 bis 100 cm Sedimenttiefe asymptotisch auf ca. 50  $\mu\text{M}$  an, während die Mangankonzentration im Porenwasser des Kerns HYC36-1 zwischen 6 und 13,5  $\mu\text{M}$  schwankt und mit zunehmender Tiefe keinem erkennbaren Trend folgt.

**Sulfat** spielt beim anaeroben Abbau von POC eine bedeutende Rolle und nimmt mit fortschreitendem  $C_{\text{org}}$ -Abbau und Sedimenttiefe im Porenwasser ab. Bei der bakteriellen Sulfatreduktion wird Sulfat als Elektronenakzeptor anstelle von Sauerstoff und auch Mangan zur Energiegewinnung der Zellen verwendet. Nicht nur beim Abbau organischer Substanz wird Sulfat zu Sulfid reduziert, sondern auch durch die mit der anaeroben Methanoxidation gekoppelten Sulfatreduktion [z. B; *Hoehler et al.*, 1994; *Boetius et al.*, 2000]. Im Vent-beeinflussten Kern SL32-2 wird Sulfat von einer Konzentration von 28 mM (0 cm Sedimenttiefe) bis in eine Sedimenttiefe von 240 cm vollständig aufgebraucht d.h. zu Sulfid reduziert, während die Sulfatkonzentration im Porenwasser des Vent-unbeeinflussten Kerns HYC36-1 in den oberen 300 cm nahezu konstant den Bodenwasserwert hält und dann auf einen Wert von 17 mM sinkt. Der Konzentrationsverlauf des ebenfalls Vent-unbeeinflussten Kerns SL37-1 zeigt ausgehend von einem Porenwasserwert an der Kernoberfläche von 27,3 mM keine signifikante Abnahme mit zunehmender Sedimenttiefe, was auf nur schwache Sulfatreduktionsaktivität hindeutet.

Im Porenwasserprofil des Kerns SL32-2 kann **Methan** erst bei einer Sedimenttiefe von etwa 200 cm nachgewiesen werden und erreicht eine Maximalkonzentration von 2950  $\mu\text{M}$ . Die Erhöhung der Methankonzentration in größerer Tiefe (> 210 cm) ist auf den POC-Abbau über Methanogenese und auf die Zufuhr von methanreichen Fluiden zurückzuführen.

Es ist zu berücksichtigen, dass mit der angewandten Methodik aufgrund der Druckentlastung während der Kerngewinnung (Methanentgasung) nur Minimalkonzentrationen bestimmt werden können. Bei der folgenden Diskussion und Interpretation ist somit ausschließlich der Konzentrationsgradient von Interesse, d.h. die Profile können genutzt werden, um quantitativ die Tiefe der anaeroben Methanoxidation abzuschätzen.



**Abb. 4-1:** Mangan-, Sulfat-, Methan-, Sulfidkonzentrationen sowie Alkalinität und Borkonzentration der Porenwässer des Vent-beeinflussten Kerns SL32-2 und der Vent-unbeeinflussten Kerne HYC36-1 und SL37-1.

Die mikrobielle Reduktion von Sulfat führt zur Bildung von **Sulfid** und bedingt somit den im Porenwasser des Kerns SL32-2 zu beobachtenden Anstieg von Sulfid auf ein Maximum von 10,8 mM in der zur Sulfatabnahme analogen Sedimenttiefe von 210 cm. Im Porenwasser des Kerns

HYC36-1 steigt die Sulfidkonzentration auf etwa 2 mM in 300 cm Sedimenttiefe, wohingegen das Konzentrationsprofil des Referenzkerns SL37-1 keine Sulfidproduktion zeigt.

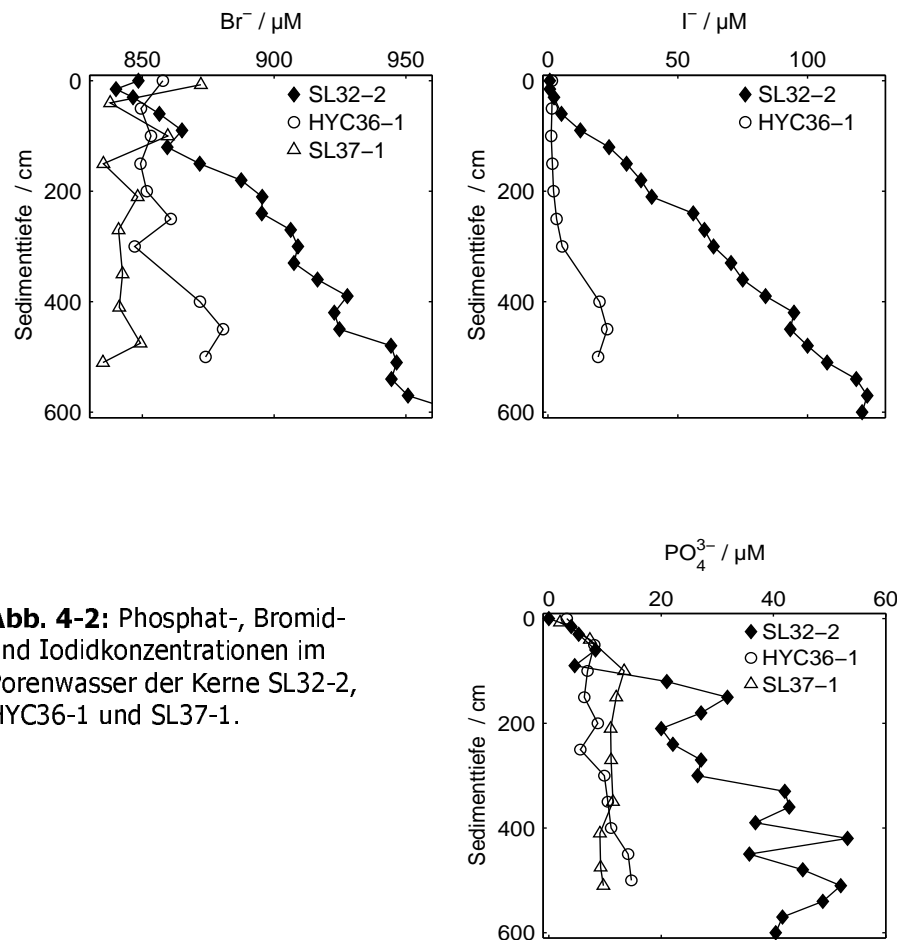
Infolge der Sulfidbildung steigt im Vent-beeinflussten Kern SL32-2 die **Gesamtalkalinität** (TA) von etwa 2,6 meq/l auf einen Wert von nahezu 31 meq/l in einer Sedimenttiefe von 240 cm an. Die Alkalinität im Porenwasser des Vent-unbeeinflussten Kerns HYC36-1 zeigt entsprechend zu den Sulfat- und Sulfidkonzentrationsprofilen einen leichten Anstieg auf 10 meq/l in 300 cm Sedimenttiefe, während im Vent-unbeeinflussten Kern SL37-1 keine Änderung vom Wert der Karbonatalkalinität zu beobachten ist.

Bor liegt im marinen pH-Bereich je zu 50 % als  $B(OH)_3$  und  $B(OH)_4$  vor [Boudreau, 1997] und kann über Auswaschung (Leaching) und Desorption von Silikaten und Tonmineralen freigesetzt werden [Spivack & Endmond, 1987]. Ausgehend von einem Wasserwert in 0 bis 1 cm Sedimenttiefe von etwa 0,4 mM für alle drei Kerne steigt die Borkonzentration im Porenwasserprofil des Kerns SL32-2 kontinuierlich bis auf einen Wert von 1,4 mM an, während keine signifikanten Veränderungen der Porenwasserprofile in den Vent-unbeeinflussten Kernen HYC36-1 und SL37-1 festzustellen sind.

**Phosphat, Bromid und Iodid (Abb. 4-2).** Während des frühdiagenetischen Abbaus von partikulärem organischem Material (POM) werden sowohl Ammonium und Phosphat (*Redfield-Summenformel*: C:N:P = 106:16:1) als auch Bromid [Mayer *et al.*, 1981] und Iodid freigesetzt. In Kern SL32-2 führt vor allem die Zufuhr von methanreichen Fluiden aus der Sedimenttiefe zu einem deutlichen Anstieg von  $PO_4^{3-}$ ,  $Br^-$  und  $I^-$ , während in den Kernen HYC36-1 und SL37-1 dieser Anstieg weniger deutlich zu finden ist. Ammonium konnte leider aufgrund von photometrischen Interferenzen nicht bestimmt werden.

**Phosphat** reagiert im Sediment nicht mit Schwefelkomponenten, jedoch verändert die Sulfidbildung durch die Erniedrigung des Redoxpotentials die möglichen Bindungsformen und den Löslichkeitszustand des Phosphats. Damit besitzt die Sulfatreduktion einen wichtigen Einfluss auf den Nährstoffhaushalt des Sediments und des Porenwassers. Der Phosphatkreislauf besteht darin, dass im freien Wasser vorhandenes Phosphat vom Phytoplankton assimiliert wird und nach dessen Absterben in der Wassersäule oder am Meeresboden wieder aus der organischen Bindung gelöst und danach entweder festgesetzt oder direkt den Organismen in gelöster Form erneut zur Verfügung steht [Jørgensen, 1996]. Ein Vergleich der Sulfid- und Phosphattiefenprofile des Vent-beeinflussten Kerns SL32-2 zeigt bei einem Wert unterhalb der Nachweisgrenze bei 0 cm Sedimenttiefe eine Phosphatzunahme auf ca. 40  $\mu M$  an der Kernbasis (600 cm Sedimenttiefe) bei einer parallelen Zunahme des Sulfidgehaltes (Abb. 4-1). Dies deutet auf eine Freisetzung aus der organischen Substanz hin. Die **Bromidkonzentration** sowie die **Iodidkonzentration** des Vent-

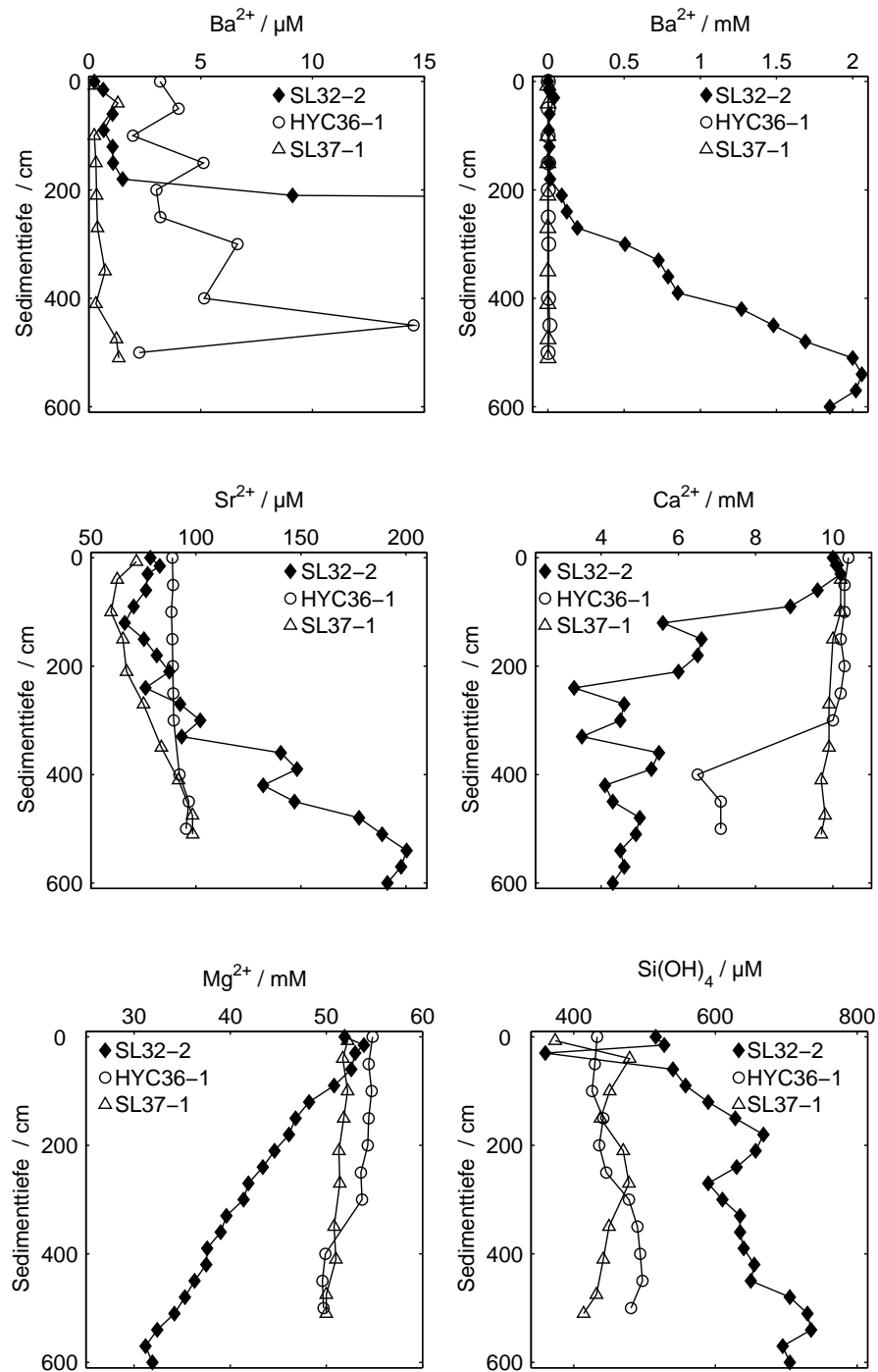
beeinflussten Kerns SL32-2 nehmen entsprechend vom Meerwasserwert von 850 auf 970  $\mu\text{M}$  sowie von 0 auf 121  $\mu\text{M}$  zu. Weniger prägnant sind die Porenwasserergebnisse der Kerne HYC36-1 und SL37-1 für Bromid und Iodid. Diese liegen für Phosphat in einem Bereich zwischen 3 und 15  $\mu\text{M}$ , für Bromid um den Meerwasserwert zwischen 830 und 880  $\mu\text{M}$  sowie für Iodid (hier nur für HYC36-1) zwischen 4 und 7,4  $\mu\text{M}$ .



**Abb. 4-2:** Phosphat-, Bromid- und Iodidkonzentrationen im Porenwasser der Kerne SL32-2, HYC36-1 und SL37-1.

**Barium, Strontium, Kalzium, Magnesium (Abb. 4-3).** Die Vorstellung der **Bariumkonzentration** erfolgt in zwei Darstellungen mit unterschiedlichen Einheiten, da ein extremer Anstieg der Bariumkonzentration des Kerns SL32-2 in einer Sedimenttiefe ab etwa 200 cm vorliegt, der an der Kernbasis eine Maximum von 2 mM erreicht. Dies entspricht etwa einer 8500-fachen Anreicherung im Vergleich zum Meerwasserwert. Auch die Konzentrationen am oberen Kernhorizont der Kerne HYC36-1 und SL37-1 sind im Vergleich zum Meerwasserwert außergewöhnlich hoch [0,14  $\mu\text{M}$ , v.

Damm, 1985]. Diese extreme Bariumfreisetzung steht in direktem Zusammenhang mit der Sulfatreduktion.



**Abb. 4-3:** Barium-, Strontium-, Kalzium-, Magnesium- und Silikatkonzentrationen im Porenwasser der Kerne SL32-2, HYC36-1 und SL37-1.



Analog zum Anstieg der Bariumkonzentration im Porenwasser des Kerns SL32-2 kann ein Anstieg von **Strontium** beobachtet werden, der bei einem Wert von 78  $\mu\text{M}$  (0 bis 1 cm Sedimenttiefe) auf 191  $\mu\text{M}$  an der Kernbasis ansteigt. Die Strontiumkonzentrationen der Kerne HYC36-1 und SL37-1 schwanken im gesamten Tiefenbereich zwischen 60 und 99  $\mu\text{M}$  und zeigen keinen Trend.

Die Lösung und Fällung von Kalziumkarbonat wird durch die Alkalinität und den pH-Wert gesteuert. Der Konzentrationsverlauf von **Kalzium** im Porenwasser des Kerns SL32-2 zeigt bei einem gleichzeitigen Anstieg der Alkalinität eine Abnahme von 10 mM im Bodenwasser auf 4,3 mM an der Kernbasis, was auf eine Fällung von Kalziumkarbonat deutet. Entsprechend verhält sich das  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationsprofil von Kern HYC36-1: bei ca. 300 cm Sedimenttiefe (Zunahme der Alkalinität) fällt die Konzentration von Kalzium von 10 mM auf 7 mM an der Kernbasis ab. Die Kalziumkonzentration von Kern SL37-1 verläuft konstant (ca. 10 mM) über die gesamte Kernlänge.

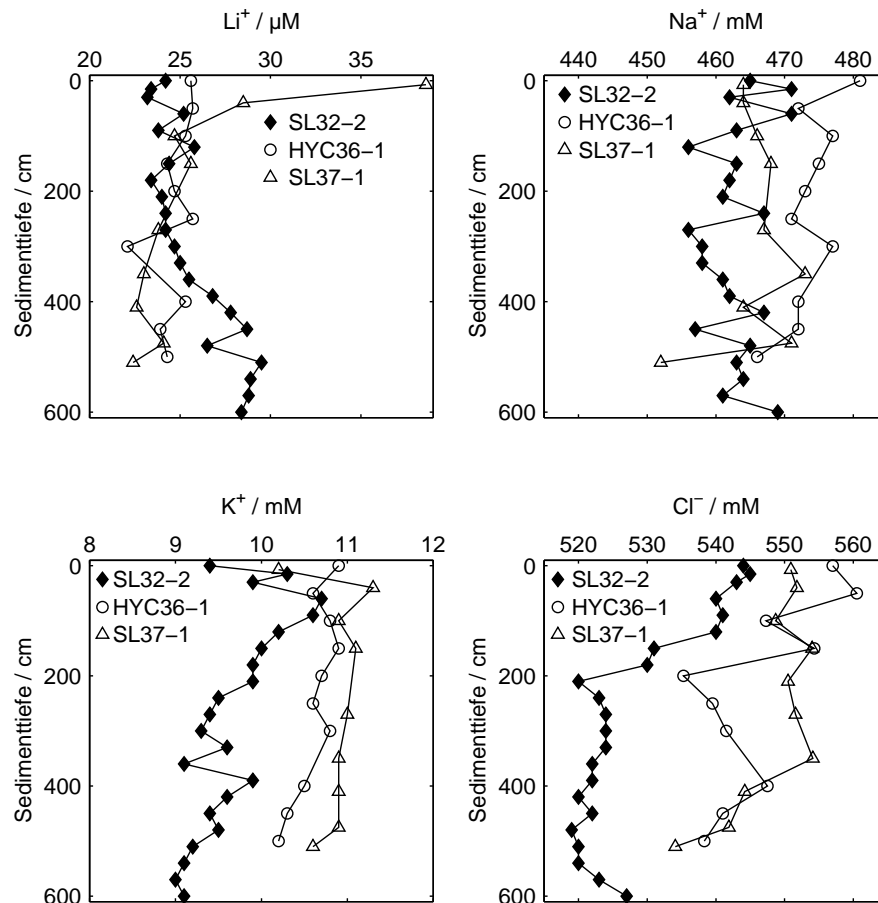
Die Konzentration von gelöstem **Magnesium** im Porenwasser kann ebenfalls über Lösungs- und Fällungsprozesse von Mg-haltigen Mineralen (z.B. Dolomit) erklärt werden. Auch Mg-arme und Mg-reiche Fluide können die Konzentration im Porenwasser erheblich beeinflussen. Kern SL32-2 zeigt eine kontinuierliche Abnahme von Magnesium im Porenwasserprofil (von 52 auf 32 mM), während die Magnesiumkonzentrationen in den Porenwässern der Kerne HYC36-1 und SL37-1 ausgehend vom Wasserwert in 0 bis 1 cm Sedimenttiefe (54,8 und 52,2 mM) keine Änderung mit zunehmender Sedimenttiefe aufwiesen.

Der marine Silikatkreislauf wird von der Produktion und Auflösung von biogenem **Silikat** (Opal) in der Wassersäule gesteuert. Die Silikatkonzentration ist somit ein wichtiger Indikator für die Primärproduktion [z.B. *DeMaster*, 1981; *Pichon et al.*, 1992]. Die Konzentrationen im Porenwasser des Kerns SL32-2 zeigen einen asymptotischen Anstieg von 516  $\mu\text{M}$  an der Sedimentoberfläche auf 705  $\mu\text{M}$  (Kernbasis). Die Silikatkonzentrationen in den Kernen HYC36-1 und SL37-1 bewegen sich zwischen 340 und 495  $\mu\text{M}$  und zeigten diesen typischen Verlauf weniger deutlich.

**Lithium, Natrium, Kalium, Chlorid (Abb. 4-4).** Die **Lithiumkonzentration** im Porenwasser des Kerns SL32-2 zeigte einen schwachen Anstieg von 24,2 auf 28,4  $\mu\text{M}$  mit zunehmender Sedimenttiefe. Im Kern SL37-1 ist hingegen eine exponentielle Abnahme von 38,6  $\mu\text{M}$  an der Kernoberfläche auf 22,4  $\mu\text{M}$  an der Kernbasis messbar. Der Kern HYC36-1 weist dagegen einen konstanten Verlauf um 24  $\mu\text{M}$  im gesamten Tiefenbereich auf.

Die **Natriumkonzentrationen** im Porenwasser aller drei Sedimentkerne zeigen ein stark fluktuierendes Verhalten in einem Bereich zwischen 450 und 480 mM und lassen damit keinen Trend erkennen.

Die **Kaliumkonzentration** im Porenwasser des Kerns SL32-2 nimmt von etwa 11 mM auf 9 mM ab, während die Vent-fernen Kerne HYC36-1 und SL37-1 keine signifikanten Änderungen der Kaliumkonzentrationen mit der Tiefe zeigen und um 10,5 mM nur leicht variieren.



**Abb. 4-4:** Lithium-, Natrium-, Kalium- und Chloridkonzentrationen im Porenwasser der Kerne SL32-2, HYC36-1 und SL37-1.

**Chlorid** gilt als konservatives Element, wobei die Konzentration im Porenwasser durch Hydratation- und Dehydratationsvorgänge, Lösungs- und Fällungsreaktionen sowie durch den Einfluss meteorischer Wässer beeinflusst werden kann [z.B. *Kastner et al.*, 1991]. Die Chloridkonzentrationen in den Porenwässern der drei Sedimentkerne weisen alle eine leichte Abnahme mit zunehmender Sedimenttiefe auf. Die deutlichste Abnahme wird im Profil des Vent-beeinflussten Kerns SL32-2 beobachtet, bei dem die Konzentration von 550 mM an der Sedimentoberfläche auf 530 mM an der Kernbasis abfällt. Die Chloridkonzentration von Kern HYC36-1 nimmt von 557 mM auf 538 mM und die des Kerns SL37-1 von 550 mM auf 534 mM ab.

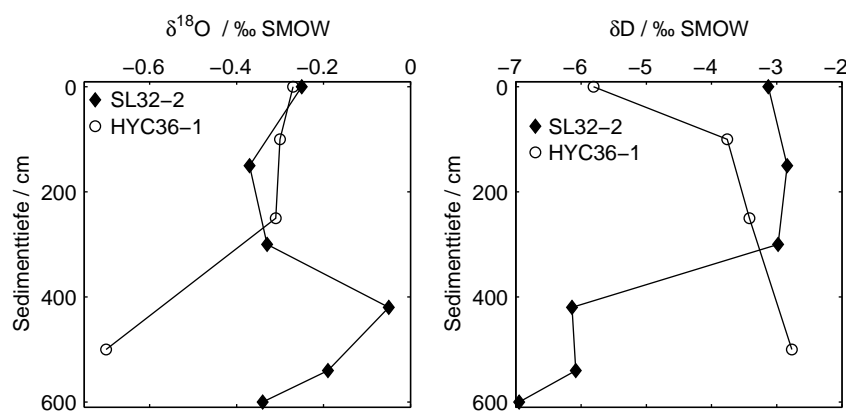
### 4.1.2 Isotopenverteilung im Porenwasser

Die Isotopenverteilung verschiedener Komponenten des Porenwassers kann genutzt werden, um deren Quellen und die damit relevanten geochemischen Prozesse aufzuklären. In dem folgenden Abschnitt werden erst die verschiedenen Ergebnisse der stabilen und anschließend die der radiogenen Isotope vorgestellt. Die Daten der Isotopenanalysen können in Anhang 9-5 nachgesehen werden.

#### 4.1.2.1 Stabile Isotope

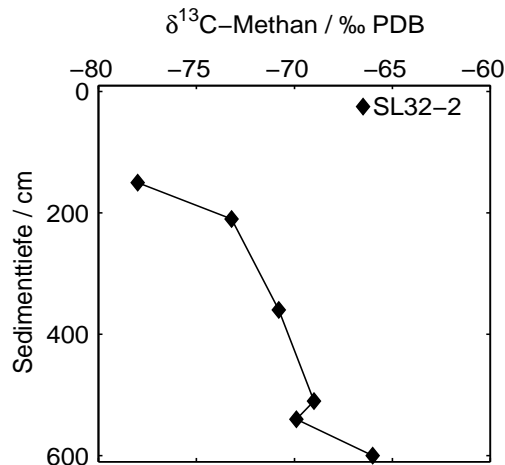
Sauerstoff- und Wasserstoff-Isotopenverhältnisse sind geeignete Tracer, um Reaktionen zwischen der Festphase (Gestein und Sediment) und dem Porenfluid zu charakterisieren. Beide Elemente sind sowohl im Wasser, als auch in den Gesteinen in großen Mengen vorhanden. Die Kohlenstoff-Isotopie des gelösten Methans kann genutzt werden, um zwischen bakterieller und thermischer Bildung zu unterscheiden.  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Werte wurden an Porenwässern des Vent-beeinflussten Kerns SL32-2 und des Vent-fernen Kerns HYC36-1 bestimmt.  $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen fanden am Methan des Porenwassers des Kerns SL32-2 statt.

**$\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Werte des Porenwassers (Abb. 4-5).** Sämtliche Messdaten der  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Isotope der beiden untersuchten Kerne zeigten mit zunehmender Sedimenttiefe Abweichungen vom Wert im oberen Sedimenthorizont. Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Porenwassers des Kerns SL32-2 liegen zwischen  $-0,4$  und  $-0,05$  ‰ SMOW, wohingegen im Kern HYC36-1 eine größere Variation bei Werten zwischen  $-0,7$  und  $-0,03$  ‰ SMOW zu finden ist. Die  $\delta\text{D}$ -Werte des Kerns SL32-2 nehmen mit zunehmender Sedimenttiefe von etwa  $-3,1$  bis  $-7$  ‰ SMOW ab, wohingegen sie in Kern HYC36-1 von  $-5,8$  auf  $-2,8$  ‰ SMOW zunehmen.



**Abb. 4-5:**  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Werte im Porenwasser des Vent-beeinflussten Kerns SL32-2 und des Vent-unbeeinflussten Kern HYC36-1.

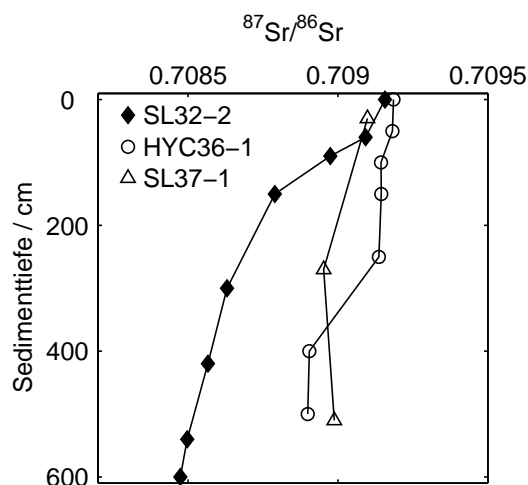
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Methan}}$  des Porenwassers des Vent-beeinflussten Kerns SL32-2 (Abb. 4-6). Die Isotopendaten für  $\delta^{13}\text{C}$  des Methans im Porenwasser des Vent-beeinflussten Kerns SL32-2 zeigen einen kontinuierlichen Anstieg mit zunehmender Sedimenttiefe von  $-78$  auf  $-66$  ‰ PDB.



**Abb. 4-6:**  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Methan}}$  im Porenwasser des Vent-beeinflussten Kerns SL32-2.

#### 4.1.2.2 Radiogene Isotope

Untersuchungen an radiogenen Isotopen fanden für die Kerne SL32-2, HYC36-1 und SL37-1 statt. Abbildung 4-7 zeigt die Strontium-Isotopenverhältnisse in Abhängigkeit von der Sedimenttiefe. Die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse des Kerns SL32-2 nehmen vom Meerwasserwert (0,709169; CTD28 1000 m Wassertiefe) ausgehend auf ein Verhältnis von 0,708474 ab und zeigen somit erneut mehr Variation als die Daten der Vent-ferneren Kerne HYC36-1 und SL37-1.



**Abb. 4-7:**  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse im Porenwasser der Kerne SL32-2, HYC36-1 und SL37-1.

### 4.1.3 Ergebnisse der Modellauswertung

#### 4.1.3.1 Fluidgeschwindigkeit an der Station SL32-2

Durch Anpassung der Modellergebnisse an die gemessenen Konzentrationsprofile verschiedener Komponenten kann die Fluidgeschwindigkeit,  $w$ , bestimmt werden (Kapitel 3.5). Hierzu werden im folgendem die Konzentrationsverteilung der Porenwasserprofile der sich im untersuchten Sedimentabschnitt chemisch-inert (wenig reaktionsfreudig) verhaltenen Komponenten Magnesium, Bromid, Bor und Iodid berücksichtigt. Die optimale Anpassung des Fluidfluss,  $w$ , der Modellergebnisse an die gemessenen Konzentrationen erfolgte für jede Komponente gesondert.

**Referenzkern SL37-1.** Die Konzentrationen von Magnesium, Bromid und Bor des Referenzkerns SL37-1 deuten in den Porenwasserprofilen auf keine diagenetischen Effekte hin. In Abbildungen 4-1 bis 4-3 zeigen die bis zur Sedimenttiefe von 510 cm ermittelten Konzentrationen einen deutlich konstanten Verlauf und nur geringe Abweichungen vom Meerwasserwert der für  $\text{Mg}^{2+}$  bei  $\approx 54 \text{ mM}$ , für  $\text{Br}^-$  bei  $\approx 872 \text{ }\mu\text{M}$  und für B bei  $\approx 0,4 \text{ mM}$  liegt. Aufgrund der fehlenden Advektionskomponente kann der Parameter  $w$  in diesem Fall mit  $0 \text{ cm/a}$  angegeben werden.

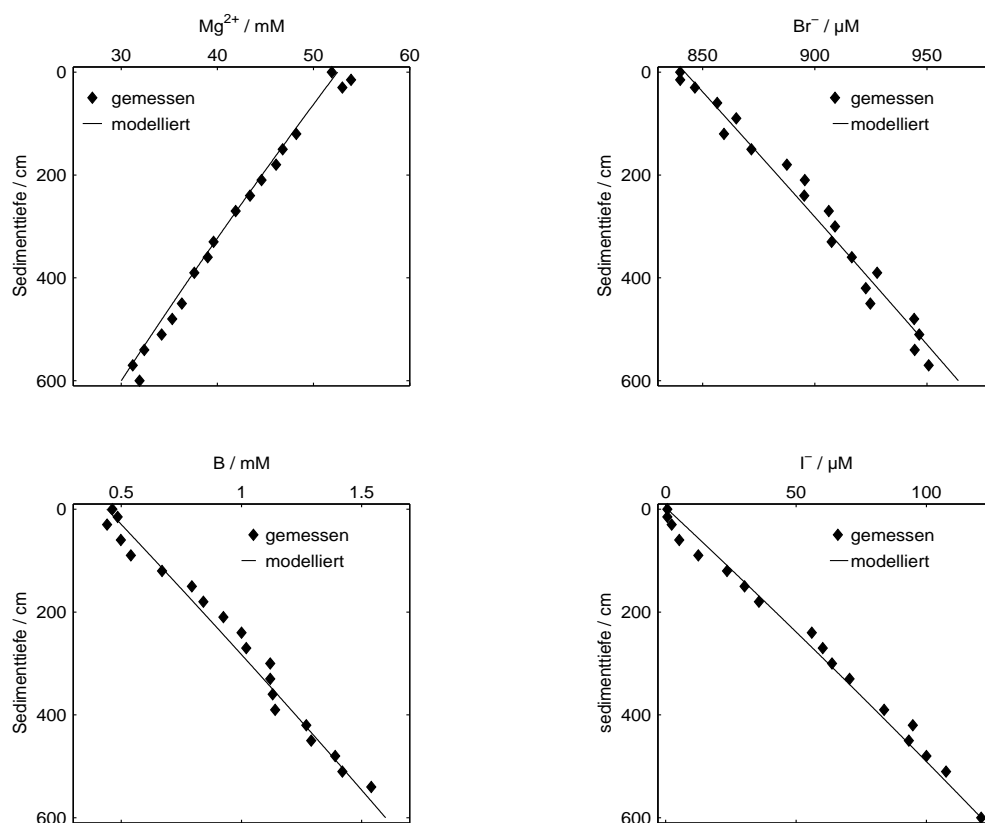
**Fluidbeeinflusster Kern SL32-2.** Im Gegensatz zum Referenzkern SL37-1, weist der Vent-beeinflusste Kern SL32-2 signifikante Veränderungen hinsichtlich der Konzentrationsverläufe von Magnesium, Bromid, Bor und Iodid auf (Abbildungen 4-1 bis 4-3). Die Tatsache, dass die Konzentrationen im Porenwasser dieses Kerns im Vergleich zum Referenzkern SL37-1 Veränderungen mit der Tiefe aufweisen und die Konzentrationsprofile einen leicht konvexen Verlauf zeigen, deutet auf einen nach oben gerichteten vertikalen Fluidfluss hin. Auf welchen Ursachen die Ab- oder Zunahme der einzelnen Komponenten mit zunehmender Tiefe basieren, soll im folgenden diskutiert werden.

Der optimal angepasste Wert für den Fluidfluss,  $w$ , (Gleichung 3-11) über die verwendeten Komponenten Magnesium, Iodid, Bromid und Bor wurde mit  $0,09 \text{ cm/a}$  bestimmt, wobei der relative Fehler für  $w$  bei den Berechnungen zwischen  $0,5$  und  $17,3 \text{ \%}$  liegt (Tab. 4-1). Das im Rahmen des Fehlers einheitliche Ergebnis von  $0,09 \text{ cm/a}$  bestätigt, dass die verwendeten Komponenten tatsächlich im untersuchten Sedimentabschnitt als chemisch-inert angenommen werden können. Die größte Zuverlässigkeit des berechneten Wertes liefern die Ergebnisse von Magnesium und Iodid. Dies liegt zum einem daran, dass die Messanalytik dieser Komponenten sehr genau (mit einem geringen relativen Fehler von  $0,5 \text{ \%}$ ) angegeben werden kann und zum anderen, da die Konzentrationsänderung mit der Tiefe ( $\text{Mg}^{2+}$ : ca.  $25 \text{ \%}$  und  $\text{I}^-$ :  $>100 \text{ \%}$ ) im Vergleich zu Bromid ( $\text{Br}^-$ :  $11 \text{ \%}$ ) größer und somit aussagekräftiger ist.

**Tab. 4-1:** Der optimal angepasste Wert für die Fluidgeschwindigkeit von 0,09 cm/a mit den entsprechenden relativen Fehlern für die verwendeten Komponenten.

Komponente	Fluidgeschwindigkeit $w$ cm/a	Relativer Fehler %
Magnesium	0,09	1,7
Iodid	0,09	17,3
Bromid	0,09	0,5
Bor	0,09	5,3

In Abbildung 4-8 sind die Tiefenprofile der gemessenen und modellierten Konzentrationen der verwendeten Komponenten dargestellt, welche eine sehr gute Übereinstimmung zeigen.



**Abb. 4-8:** Gemessene und modellierte Konzentrationen des Ventkerns SL32-2 für eine Fluidgeschwindigkeit von 0,09 cm/a.

**Magnesium.** Die Konzentration von gelöstem Magnesium im Porenwasser wird über Lösungs- und Fällungsprozesse von Mg-haltigen Mineralen kontrolliert. Das eindeutige Ergebnis des Fluidflusses,  $w$ , weist darauf hin, dass im Sediment diesbezüglich keinerlei Prozesse stattfinden. Andernfalls würde bei einer Magnesiumfällung die Konzentrationskurve mit zunehmender Tiefe zu geringeren Konzentrationen im Porenwasser und somit zu einem höheren Fluidfluss,  $w$ , führen. Bei einer Lösung von magnesiumhaltigen Mineralen wäre eine höhere Mg-Konzentration im Porenwasser zu erwarten, was bei der Modellierung zu einem geringeren Wert für  $w$  führen würde. Die hier gemessene Abnahme von gelöstem Magnesium im Porenwasser mit zunehmender Tiefe deutet somit auf ein Mg-armes Fluid, welches mit einer Rate von 0,09 cm/a aufsteigt.

**Iodid und Bromid.** Iod und Brom gelten als biogeochemisch aktive Elemente [Pedersen & Price, 1980] und werden während der Diagenese als Iodid und Bromid in das Porenwasser abgegeben. Eine Anreicherung beider Komponenten im Porenwasser mit zunehmender Tiefe deutet somit auf Abbau von organischer Substanz hin [Price & Calvert, 1973; Francois, 1987]. Da in den Porenwässern der Referenzkerne HYC361 und SL37-1 kein Anstieg der Iodid- und Bromidkonzentrationen zu verzeichnen ist (Abb. 4-2), kann davon ausgegangen werden, dass der Anstieg in den Porenwässern des Kerns SL32-2 im wesentlichen auf die aufsteigenden Fluide zurückzuführen ist und diese Komponenten somit im untersuchten Sedimentabschnitt als chemisch-inert betrachtet werden können.

**Bor.** Bor liegt in Lösung abhängig vom pH-Wert als  $B(OH)_3$  und  $B(OH)_4^-$  vor [Spivack & Edmond, 1987], wobei die neutrale Verbindung bei einem pH-Wert unterhalb von 8 überwiegt. Die Konzentration von gelöstem Bor im Porenwasser wird von Sorption-, Desorption-Reaktionen kontrolliert. Bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten wurde angenommen, dass sich das gelöste Bor aus jeweils 50 %  $B(OH)_3$  und 50 % aus  $B(OH)_4^-$  zusammensetzt.

Die Werte der Parameter und Werte der in Kapitel 3.5 beschriebenen Gleichungen sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

**Tab. 4-2:** Verwendete Parameter und Werte für das Modell zur Bestimmung der nach oben gerichteten Fluidgeschwindigkeit.

Konstante Parameter	Symbol	Wert
Mg <sup>2+</sup> -Konzentration bei 0 cm	C <sub>0Mg</sub>	53,9 mM
I <sup>-</sup> -Konzentration bei 0 cm	C <sub>0I</sub>	67·10 <sup>-4</sup> mM
Br <sup>-</sup> -Konzentration bei 0 cm	C <sub>0Br</sub>	0,84 mM
B-Konzentration bei 0 cm	C <sub>0B</sub>	0,44 mM
Mg <sup>2+</sup> -Konzentration bei L cm	C <sub>LMg</sub>	31 mM
I <sup>-</sup> -Konzentration bei L cm	C <sub>LI</sub>	0,12 mM
Br <sup>-</sup> -Konzentration bei L cm	C <sub>LBr</sub>	0,96 mM
B-Konzentration bei L cm	C <sub>LB</sub>	1,6 mM
Molekularer Diffusionskoeffizient für Mg <sup>2+</sup> bei 2,1°C	D <sub>m</sub> <sup>Mg</sup>	111 cm <sup>2</sup> /a
Molekularer Diffusionskoeffizient für I <sup>-</sup> bei 2,1°C	D <sub>m</sub> <sup>I</sup>	154 cm <sup>2</sup> /a
Molekularer Diffusionskoeffizient für Br <sup>-</sup> bei 2,1°C	D <sub>m</sub> <sup>Br</sup>	326 cm <sup>2</sup> /a
Molekularer Diffusionskoeffizient für B bei 2,1°C	D <sub>m</sub> <sup>B</sup>	167 cm <sup>2</sup> /a
Sedimentationsrate in unendlicher Tiefe	$\nu$	0,0114 cm/a
Porosität bei 0 cm Tiefe	$\phi_0$	0,74
Porosität in unendlicher Tiefe	$\phi_\infty$	0,66
Dämpfungskoeffizient der $\phi$ -Abnahme mit Tiefe	$\rho$	0,01 1/cm

#### 4.1.3.2 Bestimmung der Raten an der Station SL32-2

Die modellierten Tiefenkonzentrationsprofile für SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>4</sub>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> und HS<sup>-</sup> sind in Abbildung 4-10 graphisch dargestellt und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die verwendeten Werte der in Kapitel 3.5 vorgestellten Parameter sind für die Vent-Station SL32-2 in Tabelle 4-3 aufgelistet.

Mit Hilfe des Transport-Reaktions-Modells können die an den aktiven Vent-Regionen stattfindenden Stoffumsätze beschrieben und genauere Angaben über das geochemische Fluidmilieu gemacht



werden. Für die Modellierung des Fluidtransports und der Ratenbestimmungen wurden die Daten des Vent-beeinflussten Kerns SL32-2 verwendet.

**Die Messdaten.** Das Aufsteigen der reduzierten Fluide im Vent-beeinflussten Kern SL32-2 ist durch die geringe Sulfateindringtiefe (215 bis 230 cm Sedimenttiefe), welche die Basis der Sulfatreduktionszone darstellt, gekennzeichnet. Bedingt durch die bakterielle Reduktion von Sulfat durch anaerobe Methanoxidation (AMO) steigt der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt invers zur Sulfatabnahme an. Parallel zeigt die Konzentration von Methan einen ansteigenden Gradienten, was auf methanogene Prozesse unterhalb einer Sedimenttiefe von  $> 200$  cm deutet. Hervorgerufen durch die vollständige Reduktion von Sulfat, durch die anaerobe Methanoxidation, steigt die Konzentration des gelösten Bariums an der Kernoberfläche von  $0,25 \mu\text{M}$  [Meerwasserwert für Barium  $0,14 \mu\text{M}$  nach von *Damm et al.*, 1998] bis zu  $2000 \mu\text{M}$  an. Barytfällung findet oberhalb der Sulfateindringtiefe statt, da dort genügend Sulfat vorhanden ist. Unterhalb der Sulfateindringtiefe kommt es zur Barytlösung, da das Löslichkeitsprodukt unterschritten wird. Dieser Mechanismus wird durch die beträchtlichen Mengen freigesetzten Bariums verdeutlicht. Die Bariumquelle stellen wahrscheinlich biogene Barytpartikel dar, die durch abgestorbenes Plankton in dem als Hochproduktionsgebiet geltenden Ochotskischen Meer in das Sediment eingetragen werden. Dieser Mechanismus wird in Kapitel 5.1 detailliert beschrieben. Derartig hohe Bariumkonzentrationen im Porenwasser sind bisher nur aus der Japan See bekannt [*v. Breymann et al.*, 1992] und deuten auf ein stark angereichertes Bariumreservoir hin.

Die Strontiumkonzentration zeigt an der Sedimentoberfläche einen Wert von  $78 \mu\text{M}$ , was in etwa der Größenordnung der Meerwasserkonzentration entspricht [ $102 \mu\text{M}$ , *v. Damm et al.*, 1985]. Das Strontiumkonzentrationsprofil zeigt eine Zunahme auf  $200 \mu\text{M}$  in einer Sedimenttiefe von  $540$  cm und verläuft dementsprechend in etwa parallel zu dem Bariumkonzentrationsprofil. Dies deutet auf Lösungs- und Fällungsprozesse des Anteils an Strontium im Barytgitter hin, was zu einer Strontiumfreisetzung in einer Sedimenttiefe von ca.  $300$  cm in das Porenwasser führt. Die Maximalkonzentration von Barium und Strontium in der Sedimenttiefe von  $540$  cm und die anschließende leichte Abnahme beider Konzentrationen weist auf Barytlösung an der Basis des Kerns hin.

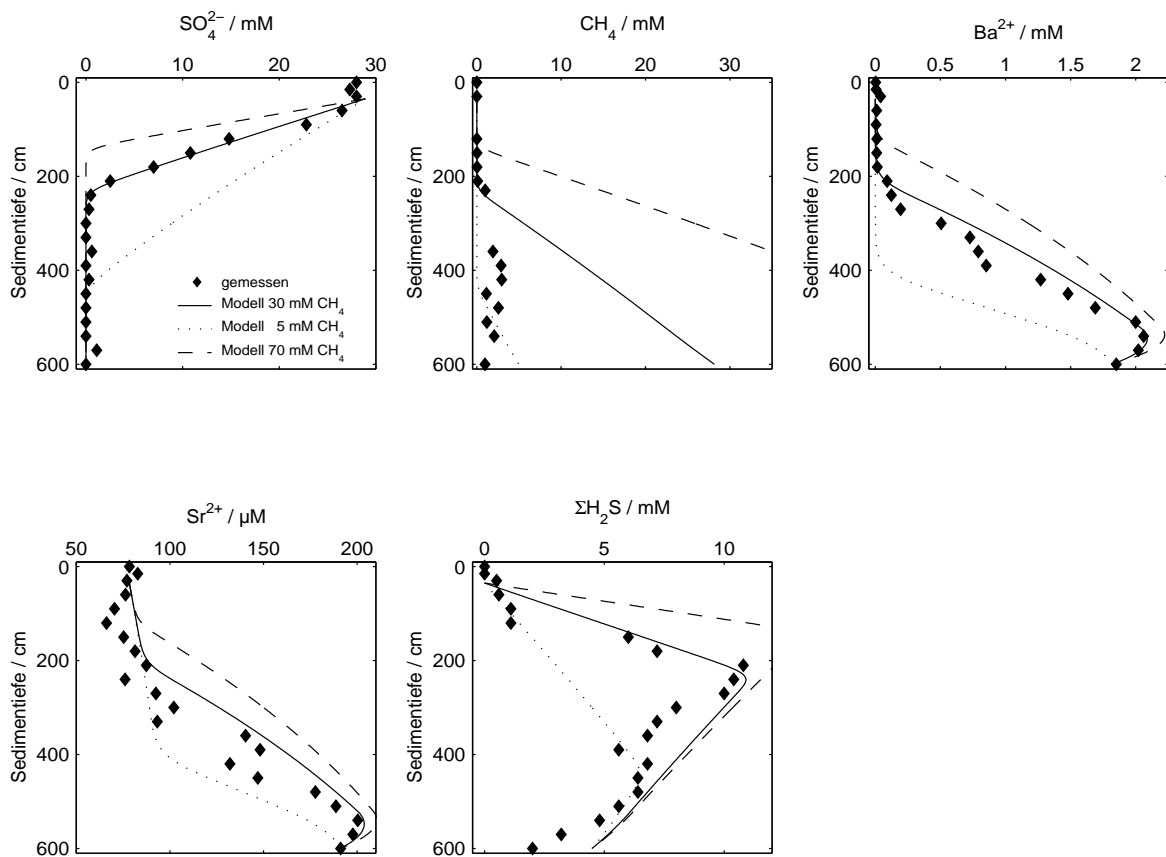
**Das Modell.** Das gekoppelte Transport-Reaktions-Modell mit den Porenwasserkomponenten  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{HS}^-$  ist sehr gut geeignet, um die gemessenen Daten des Kerns SL32-2 zu simulieren (Abb. 4-9).

Die Werte der Parameter und Konstanten der in Kapitel 3.5 beschriebenen Gleichungen sind in Tabelle 4-3 aufgeführt.

**Tab. 4-3:** Verwendete Parameter und Werte für das Modell zur Bestimmung der Raten von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{SrSO}_4$ .

Konstante Parameter	Symbol	Wert
$\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration bei 0 cm	$C_{0\text{SO}_4}$	28,9 mM
$\text{CH}_4$ -Konzentration bei 0 cm	$C_{0\text{CH}_4}$	0 mM
$\text{Ba}^{2+}$ -Konzentration bei 0 cm	$C_{0\text{Ba}}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$ mM
$\text{Sr}^{2+}$ -Konzentration bei 0 cm	$C_{0\text{Sr}}$	0,078 mM
$\text{HS}^-$ -Konzentration bei 0 cm	$C_{0\text{HS}}$	0 mM
$\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration bei L cm	$C_{\text{LSO}_4}$	0 mM
$\text{CH}_4$ -Konzentration bei L cm	$C_{\text{LCH}_4}$	30 mM
$\text{Ba}^{2+}$ -Konzentration bei L cm	$C_{\text{LBa}}$	1,85 mM
$\text{Sr}^{2+}$ -Konzentration bei L cm	$C_{\text{LSr}}$	0,19 mM
$\text{HS}^-$ -Konzentration bei L cm	$C_{\text{LHS}}$	4,5 mM
Molekularer Diffusionskoeffizient für $\text{SO}_4^{2-}$ bei 2,1°C	$D_m^{\text{SO}_4}$	163 $\text{cm}^2/\text{a}$
Molekularer Diffusionskoeffizient für $\text{CH}_4$ bei 2,1°C	$D_m^{\text{CH}_4}$	268 $\text{cm}^2/\text{a}$
Molekularer Diffusionskoeffizient für $\text{Ba}^{2+}$ bei 2,1°C	$D_m^{\text{Ba}}$	134 $\text{cm}^2/\text{a}$
Molekularer Diffusionskoeffizient für $\text{Sr}^{2+}$ bei 2,1°C	$D_m^{\text{Sr}}$	123 $\text{cm}^2/\text{a}$
Molekularer Diffusionskoeffizient für $\text{HS}^-$ bei 2,1°C	$D_m^{\text{HS}^-}$	291 $\text{cm}^2/\text{a}$
Sedimentationsrate in unendlicher Tiefe	$v$	0,0114 cm/a
Porosität bei 0 cm Tiefe	$\phi_0$	0,74
Porosität in unendlicher Tiefe	$\phi_\infty$	0,66
Dämpfungskoeffizient der $\phi$ -Abnahme mit Tiefe	$\rho$	0,01 1/cm
Fluidgeschwindigkeit	$w$	0,9 cm/a
Zeit	$t$	10000 a
Molfraktion von $\text{SrSO}_4$ in $\text{BaSO}_4$	$f_{\text{Sr}}$	0,045
Kinetische Konstante für anaerobe Methanoxidation	$k_{\text{AMO}}$	1 $\text{cm}^3/(\text{mM a})$
Kinetische Konstante für Baryt-Fällung	$k_{\text{BaSO}_4}$	0,00037 mM/a
Löslichkeitskonstante für Baryt im Meerwasser	$K_{\text{spBaSO}_4}$	$C_{0\text{Ba}} \cdot C_{0\text{SO}_4}$ $\text{mM}^2$

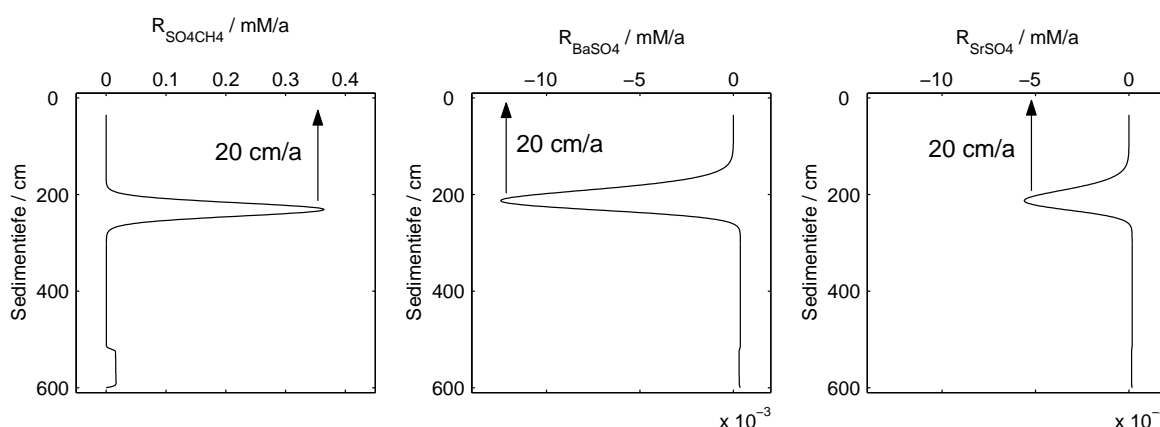
Aus den Berechnungen ergibt sich für die tatsächliche Methankonzentration im Porenwasser ein Wert von ungefähr 30 mM in 600 cm Sedimenttiefe. Die gemessene Methankonzentration war dagegen um eine Größenordnung geringer, da Methan durch den Druckabfall bei der Beprobung verloren ging. In Abbildung 4-9 sind die modellierten Tiefenkonzentrationsprofile bei einer Parametervariation der Randbedingung  $C_{\text{LCH}_4}$  dargestellt. Wie zu erkennen ist, wird die optimale Anpassung aller Tiefenkonzentrationsprofile bei einer Methankonzentration an der Kernbasis von 30 mM erreicht. Der optimal angepasste Wert für  $C_{\text{LCH}_4}$  mit 30  $\mu\text{M}$  zeigt außerdem, dass sich die Methankonzentration noch unterhalb der Sättigung befindet.



**Abb. 4-9:** Gemessene und modellierte Konzentrationen für verschiedene  $C_{\text{LCH}_4}$  des Vent-beeinflussten Kerns SL32-2.

Des weiteren konnten die lokalen  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{CH}_4$ -Flüsse mit einer tiefenintegrierten Rate von  $20 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$  abgeschätzt werden. Die  $\text{BaSO}_4$ -Fällung wurde mit einer tiefenintegrierten Rate von  $0,7 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$  und die  $\text{SrSO}_4$ -Fällung mit einer tiefenintegrierten Rate von  $9 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$  bestimmt. Diese Ergebnisse zeigen für den untersuchten Sedimentkern eine Hauptreaktionszone der Sulfatreduktion, der anaeroben Methanoxidation und der Barytausfällung

in einer Sedimenttiefe von ca. 217 bis 232 cm. Die  $\text{SO}_4$ -Reduktionsrate und  $\text{CH}_4$ -Oxidationsrate sowie die Rate der  $\text{BaSO}_4$ -Fällung und der Strontiumanteil bei der  $\text{BaSO}_4$ -Fällung sind in Abbildung 4-10 dargestellt. Ein positives Vorzeichen bedeutet  $\text{SO}_4$ -Reduktion/ $\text{CH}_4$ -Oxidation sowie Barytlösung, während ein negatives Vorzeichen auf Barytfällung weist. Die jeweiligen Extrema in den Tiefen 232 cm für die  $\text{SO}_4$ -Reduktion/ $\text{CH}_4$ -Oxidation sowie in 217 cm Sedimenttiefe für die  $\text{BaSO}_4$ -Fällung und den Strontiumanteil bei der  $\text{BaSO}_4$ -Fällung zeigen die Hauptreaktionszone an. Die Verschiebung der Hauptreaktionszone und somit der Barytpräzipitation an die Sedimentoberfläche wird bei einer Parametervariation von 20 cm/a erreicht.



**Abb. 4-10:** Darstellung der  $\text{SO}_4$ -Reduktion/ $\text{CH}_4$ -Oxidations-Raten und der Barytausfällungsrate (negatives Vorzeichen) und Barytauflösungsrate (positives Vorzeichen) sowie die Rate des Strontiumanteils während der Barytausfällung- bzw. Auflösung mit zunehmender Sedimenttiefe des Vent-beeinflussten Kerns SL32-2. Bei einer Parametervariation der Fluidgeschwindigkeit auf 20 cm/a verschieben sich die Extrema an die Sedimentoberfläche und indizieren damit eine Barytpräzipitation an der Sedimentoberfläche.

Die tiefenintegrierten Raten der Sulfatreduktion und der Methanoxidation, die Rate der Barytausfällung und der Rate des Strontiumanteils während dieser Ausfällung sowie die benthischen Flüsse von Barium und Methan sind in Tabelle 4-4 aufgelistet.

**Tab. 4-4:** Bestimmung der tiefenintegrierten Raten in  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{a}$  durch Optimierung bei einer Fluidgeschwindigkeit von 0,09 cm/a.

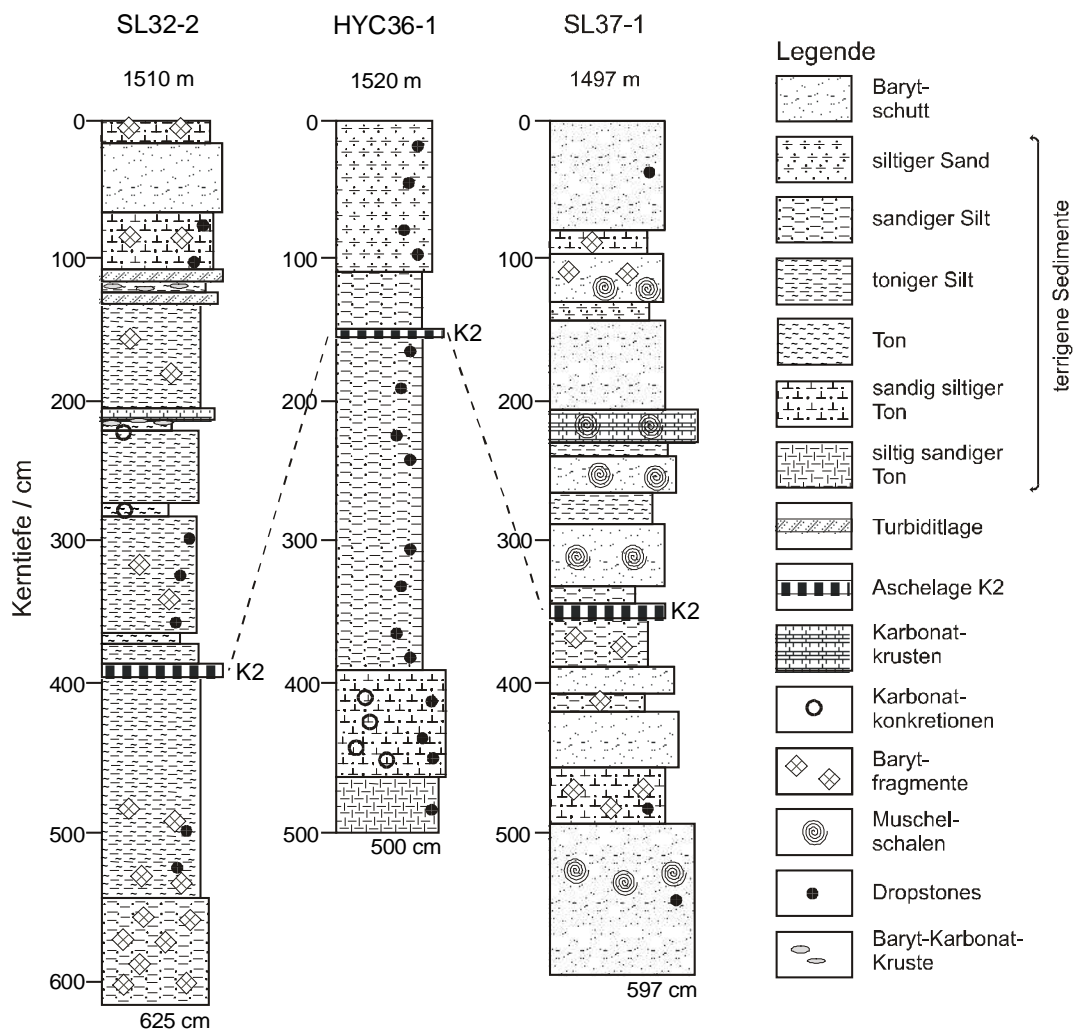
	$\mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$
$\text{SO}_4^{2-}$ -Reduktion / $\text{CH}_4$ -Oxidation	20
Barytausfällung	0,7
$\text{Sr}^{2+}$ -Anteil während Barytfällung	$9 \cdot 10^{-3}$
Benthischer Bariumfluss an Sediment-Wasser-Grenze	0,0001
Benthischer Methanfluss an Sediment-Wasser-Grenze	$6,28 \cdot 10^{-15}$

## 4.2 Sedimente

Vor der Darstellung der Ergebnisse der chemischen Untersuchungen erfolgt eine lithologische Beschreibung der Sedimentkerne SL32-2, HYC36-1 und SL37-1.

### 4.2.1 Lithologie der Sedimentkerne

Die Lithologie der im Derugin Becken gewonnenen und bearbeiteten Sedimentkerne ist in Abbildung 4-11 dargestellt. Eine detaillierte Sedimentbeschreibung kann in Anhang 9-8 nachgelesen werden.



**Abb. 4-11:** Lithologischer Aufbau der Sedimentkerne des Derugin Beckens. Sedimentaufnahme und Zeichnung erfolgte in Anlehnung an *Derkachev* [persönliche Mitteilung]. Die Aschelage K2 ist in allen drei Sedimentkernen vorhanden und stellt mit einem Alter von 26 000 Jahren einen stratigraphischen Marker dar.

Die Lithologien der Sedimentkerne SL32-2 und SL37-1 zeigen, im Gegensatz zur Lithologie des Kerns HYC36-1, eine ähnliche sedimentologische Zusammensetzung.

Die Lithologie der Kerne SL32-2 und SL37-1 besteht aus abwechselnden Einschaltungen terrigener Sedimente und Barytschutt oder -fragmenten. Die Sedimenthorizonte variieren zwischen einer tonigen, siltigen und sandigen Zusammensetzung. Die zwischengeschalteten Barythorizonte bestehen aus feinzermahlenem Barytgrus bis hin zu 10 cm großen Barytkongregationen. Die zum Teil erodierten Baryte entsprechen hierbei dem Erscheinungsbild der gedredgten und in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Barytproben, jedoch sind hier die Porenräume der Baryte mit einer größeren Menge an Sediment gefüllt. Die Sedimente in den gefüllten Porenräumen der Baryte sind dem Sediment, welches die umgebenden Horizonte bildet, gleich. Gemein sind beiden Kernen karbonatisierte Baryte, welche in unterschiedlichen Horizonten auftreten sowie im Sediment gebildete authigene Baryte. Letztere finden sich in Kern SL32-2 in 117 bis 118 cm und in 217 cm Sedimenttiefe. Sie stellen einen wichtigen Parameter für die Diskussion der Modellauswertung in Kapitel 5.2 dar. Kern SL37-1 weist als einziger Sedimentkern Muschelschalen in unterschiedlichen Tiefen innerhalb der Barythorizonte auf. Bei den Muschelschalen handelt es sich um die Spezies *Calyptogena sp.*, deren Karbonatzusammensetzung für AMS<sup>14</sup>C-Datierungen [Greinert *et al.*, 2002] genutzt werden konnten (Tabelle 4-5). Die Kernbasis des Kerns SL37-1 kann hierdurch mit einem Alter von über 49 100 Jahren bestimmt werden. Ein weiterer stratigraphischer Marker ist die Aschelage K2, welche sich in beiden Kernen (SL32-2 und SL37-1) in ähnlichen Sedimenttiefen, 370 und 340 cm, befindet. Diese Aschelage ist gewöhnlich 2–5 cm mächtig und beinhaltet graue, siltig-sandige Asche mit einer typischen rötlichen Färbung und einem Magnetitgehalt von ca. 38 Gew.%. AMS<sup>14</sup>C-Datierungen bestimmen das Alter der K2-Lage auf ca. 26 000 Jahre [Biebow & Hütten, 1999]. Ursprung der Aschelage sind gewaltige Eruptionen der Vulkane Süd-Kamtschatkas [z.B. Gorelaya Sopka, Opala, Ksudach, Kurile Lake; Biebow & Hütten, 1999]. Weitere biostratigraphische Untersuchungen am Kern SL32-2 wurden von Derkachev [persönliche Mitteilung] durchgeführt. Ergebnis der biostratigraphischen Bestimmungen mittels einer Diatomeen-Analyse [Derkachev, persönliche Mitteilung] ist eine holozäne bis pleistozäne Zusammensetzung des Sedimentkerns SL32-2. Das Alter der Kernbasis dieses Kerns kann durch Biostratigraphie mit 75 000 Jahre angegeben werden. Mit Hilfe der Altersbestimmung der Sedimente kann die Sedimentationsrate abgeschätzt werden, die für SL32-2 durchschnittlich 11,4 cm/ka und für SL37-1 10,8 cm/ka beträgt (Tab. 4-5).

Die Lithologie des Vent-fernen Kerns HYC36-1 unterscheidet sich deutlich von der der Kerne SL32-2 und SL37-1. Die oberen Horizonte beinhalten holozäne bis pleistozäne terrigene Sedimente mit einer Beimischung an verfrachteten Gesteinsfragmenten (Dropstones). Die bei etwa 150 cm eingeschaltete Aschelage K2 stellt auch hier einen guten stratigraphischen Marker dar und weist

somit auf ein größeres Alter der Horizonte an der Kernbasis im Vergleich zu den Kernen SL32-2 und SL37-1 hin. Authigen-diagenetische Präzipitate kommen nur in der Sektion von 390 bis 460 cm Sedimenttiefe vor. Diese treten als harte, dichte Kalzitkonkretionen mit kleinen Baryteinschaltungen auf.

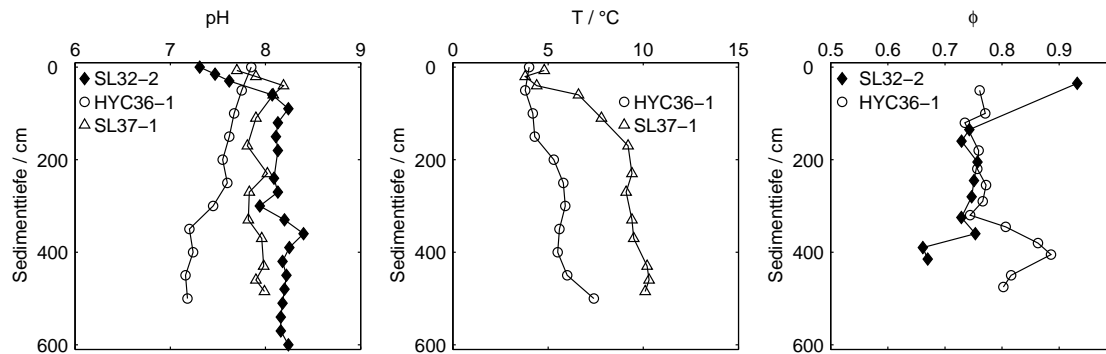
Der Kern SL32-2 roch während der Beprobung intensiv nach H<sub>2</sub>S; der Kern HYC36-1 wies dagegen nur einen schwachen H<sub>2</sub>S-Geruch auf.

**Tab. 4-5:** Stratigraphie und Sedimentationsraten der Kerne SL32-2, HYC36-1 und SL37-1.

Kern	Sedimenttiefe / cm	Alter / a	Methode	Sedimentationsrate / cm/ka
SL32-2	86	11 000	Biostratigraphie	7,8
	358	20 000	Biostratigraphie	17,9
	371-372	26 000	AMS <sup>14</sup> C Aschelage K2	14,3
	527	60 000	Biostratigraphie	8, 8
	606	75 000	Biostratigraphie	8,1
	621	>75 000	Biostratigraphie	-
HYC36-1	151-152	26 000	AMS <sup>14</sup> C Aschelage K2	5,8
SL37-1	120	20 680	AMS <sup>14</sup> C <i>Calyptogenia</i> sp.	5,8
	205	22 750	AMS <sup>14</sup> C <i>Calyptogenia</i> sp.	9,0
	250	24 890	AMS <sup>14</sup> C <i>Calyptogenia</i> sp.	10,0
	305	25 710	AMS <sup>14</sup> C <i>Calyptogenia</i> sp.	11,9
	342-344	26 000	AMS <sup>14</sup> C Aschelage K2	13,2
	520	49 080	AMS <sup>14</sup> C <i>Calyptogenia</i> sp.	10,6

#### 4.2.2 pH-Wert, Temperatur und Porosität der Sedimente

pH-Wert-Messungen der Sedimente fanden an allen drei Kernen statt. Die Temperatur wurde an den Kernen HYC36-1 und SL37-1 gemessen. Die Porosität ist an den Kernen SL32-2 und HYC36-1 bestimmt worden (Abb. 4-12). Die entsprechenden Daten sind in Anhang 9-3 aufgeführt.



**Abb. 4-12:** pH-Wert, Temperatur und Porosität der Sedimente der Kerne SL32-2, HYC36-1 und SL37-1, wobei pH und Temperatur keine *in-situ*-Werte darstellen.

Ausgehend von einem pH-Wert von 7,3 am obersten Sedimenthorizont des Korns SL32-2 ist ein Anstieg in einer Sedimenttiefe von 90 cm auf 8,2 zu beobachten. Mit zunehmender Tiefe zeigen sich nur noch leichte Schwankungen um diesen Wert. Der pH-Wert im Sediment des Korns HYC36-1 weist einen leicht abnehmenden Trend von 7,85 an der Kernoberfläche auf 7,2 an der Kernbasis auf. Im Sediment des Korns SL37-1 beträgt der pH-Wert am obersten Sedimenthorizont 7,7 und schwankt mit zunehmender Tiefe um einen Wert von 8. Hier ist zu bemerken, dass der hier gemessene pH-Wert nicht dem *in-situ*-Wert entspricht, da es aufgrund der hohen  $\text{CO}_2$ -Entgasung während der Beprobung zu einer Erhöhung des pH-Wertes kommt.

Die Temperatur des Korns HYC36-1 beträgt am obersten Sedimenthorizont  $4^\circ\text{C}$  und steigt mit zunehmender Tiefe schwach auf  $7,4^\circ\text{C}$  an. Der Kern SL37-1 zeigt hingegen eine stärkere Temperaturzunahme mit ansteigender Tiefe, welche um die  $4^\circ\text{C}$  an der Oberfläche und  $11,3^\circ\text{C}$  an der Basis des Korns beträgt. Diese Temperaturen spiegeln ebenfalls nicht die *in-situ*-Werte wider.

Die Porosität im Sediment des Korns SL32-2 fällt in den oberen 100 cm von 0,93 auf 0,74 ab. Mit zunehmender Tiefe ist zunächst ein konstanter Verlauf der Porosität zu beobachten, der um 0,75 schwankt. Erst in einer Tiefe zwischen 390 und 415 cm ist eine weitere Abnahme auf 0,66 zu registrieren. Porositäten in den Tiefen 0 bis 35 cm und 415 cm bis zur Kernbasis wurden aufgrund des hohen Barytanteils nicht erfasst (Kapitel 4.2.1). Die Porosität des Sedimentes in Kern HYC36-1

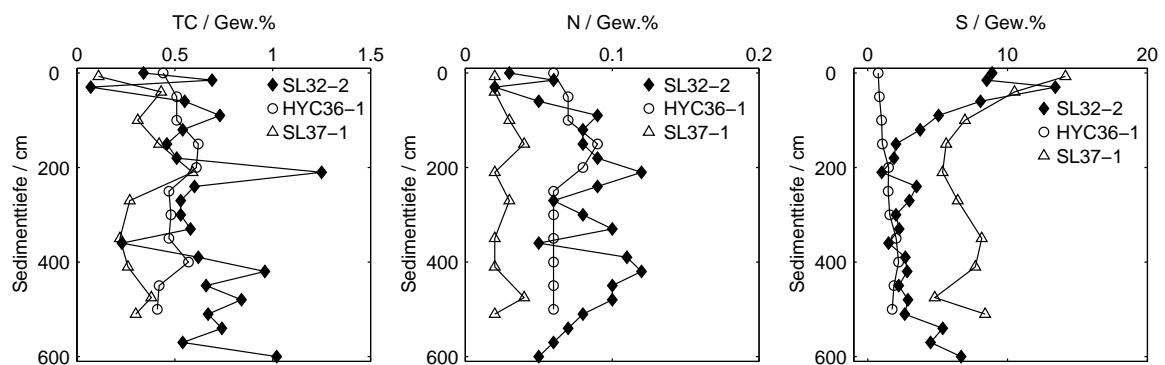


verläuft bis zu einer Tiefe von 345 cm konstant um ein Wert von 0,76. In 400 cm steigt die Porosität auf ein Maximum von 0,89 an und fällt bis zur Kernbasis auf 0,8 ab.

#### 4.2.3 Konzentrationsverteilung in den Sedimenten

Der prozentuale Anteil an Gesamtkohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt im Sediment zeigt stark schwankende Verläufe (Abb. 4-13) an allen drei Kernen, was bei einem geringen Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) typisch ist (Daten siehe Anhang 9-4). Der TOC-Gehalt und der Anteil an anorganischem Kohlenstoff wurden für die Kerne SL32-2 und SL37-1 bestimmt (Abb. 4-14). Der Gesamtkohlenstoff des Sediments schwankt in allen Kernen um 0,5 Gew.%, wobei die Werte des Korns SL32-2 die stärksten Fluktuationen aufweisen.

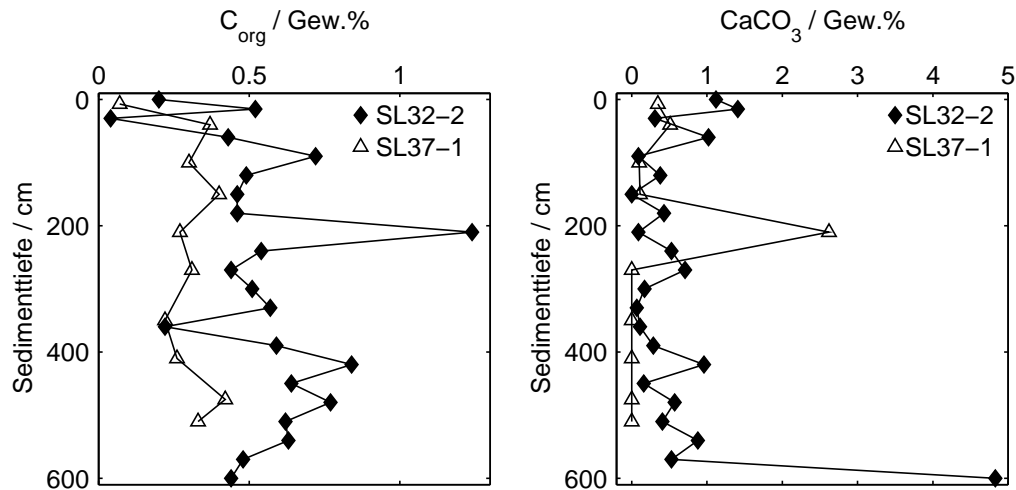
Der Stickstoffgehalt im Sediment des Korns SL32-2 verläuft asymptotisch von 0,03 auf 0,05 Gew.%. In den oberen 200 cm des Korns HYC36-1 schwankt der Stickstoffgehalt zwischen 0,06 und 0,08 Gew.% und beträgt bis zur Kernbasis konstant 0,06 Gew.%. Das Sediment des Korns SL37-1 beinhaltet hingegen den geringsten Stickstoffgehalt, welcher im gesamten Kern zwischen 0,01 und 0,04 Gew.% liegt.



**Abb. 4-13:** Gesamtkohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt im Sediment der Kerne SL32-2, HYC36-1 und SL37-1.

Der Schwefelgehalt im Sediment des Korns SL32-2 nimmt von etwa 10 Gew.% in den oberen 30 cm auf 2,6 Gew.% in 510 cm Sedimenttiefe ab. Die untersten 60 cm zeigen einen Anstieg des Schwefelgehaltes auf 6,7 Gew.%. Auch der Kern SL37-1 zeigt eine Abnahme des Schwefelgehaltes von 14 Gew.% im obersten Sedimenthorizont auf etwa 7 Gew.% in größeren Tiefen. Kern HYC36-1

weist sehr geringe Schwefelgehalte auf, welche von 0,7 Gew.% im obersten Sedimenthorizont auf 1,8 Gew.% an der Kernbasis ansteigen.



**Abb. 4-14:** Organischer Kohlenstoff und anorganischer Kohlenstoff (hier CaCO<sub>3</sub>) im Sediment der Kerne SL32-2 und SL37-1.

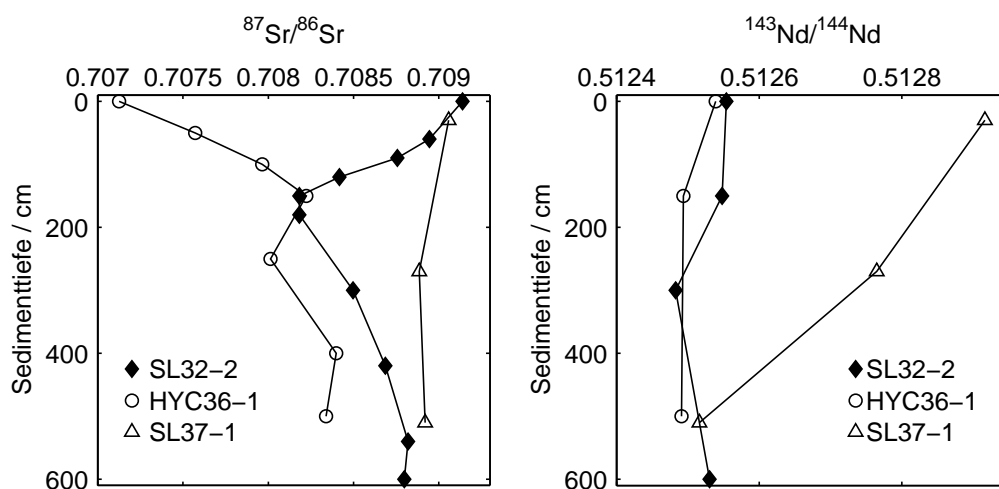
Der organische Kohlenstoffgehalt im Sediment der Kerne SL32-2 und SL37-1 zeigt stark fluktuierende Werte um 0,5 Gew.% und entspricht in etwa den Werten und den Verläufen des Gesamtkohlenstoffs in Abb. 4-14.

Der anorganische Kohlenstoffgehalt in Kern SL32-2 zeigt nur an der Kernbasis ein Maximum mit 4,8 Gew.%, darüber bleiben die Werte konstant um 0,4 Gew.%. Der Kern SL37-1 weist in etwa 200 cm Tiefe ein Maximum von 2,6 Gew.% anorganischen Kohlenstoff auf, während im gesamten Kern der Gehalt von 0 bis 0,6 Gew.% leicht variiert.

#### 4.2.4 Radiogene Isotope der Sedimente

Untersuchungen an radiogenen Isotopen fanden an allen drei Kernen statt. Abbildung 4-15 zeigt die Strontium- und Neodym-Isotopenverhältnisse,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  und  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , in Abhängigkeit von der Sedimenttiefe (Datenanhang 9-6). Hierbei soll erwähnt werden, dass die im Sediment enthaltenen Baryte nicht beim Sedimentaufschlussverfahren gelöst, sondern separat über das Barytaufschlussverfahren analysiert wurden (Kapitel 4.3.3.2).

Markant an dem Verlauf der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse im Sediment des Kerns SL32-2 ist eine Abnahme bis 200 cm Sedimenttiefe von 0,7081 auf 0,7091 und der anschließende Anstieg auf 0,7088 an der Basis in 600 cm Sedimenttiefe. Die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse im Sediment des Kerns HYC36-1 zeigen einen geringen Wert an der Sedimentoberfläche von 0,7070, welcher auf 0,7081 in ebenfalls 200 cm Sedimenttiefe (wie SL32-2) ansteigt. Im weiteren Tiefenverlauf ist nur ein geringer weiterer Anstieg auf 0,7082 am Kernende in 500 cm Tiefe zu beobachten. Dagegen zeigen die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse im Sediment des Kerns SL37-1 nahezu unveränderte Werte um 0,709 im gesamten Tiefenverlauf.



**Abb. 4-15:**  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - und  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Isotopenverhältnisse im Sediment der Kerne SL32-2, HYC36-1 und SL37-1.

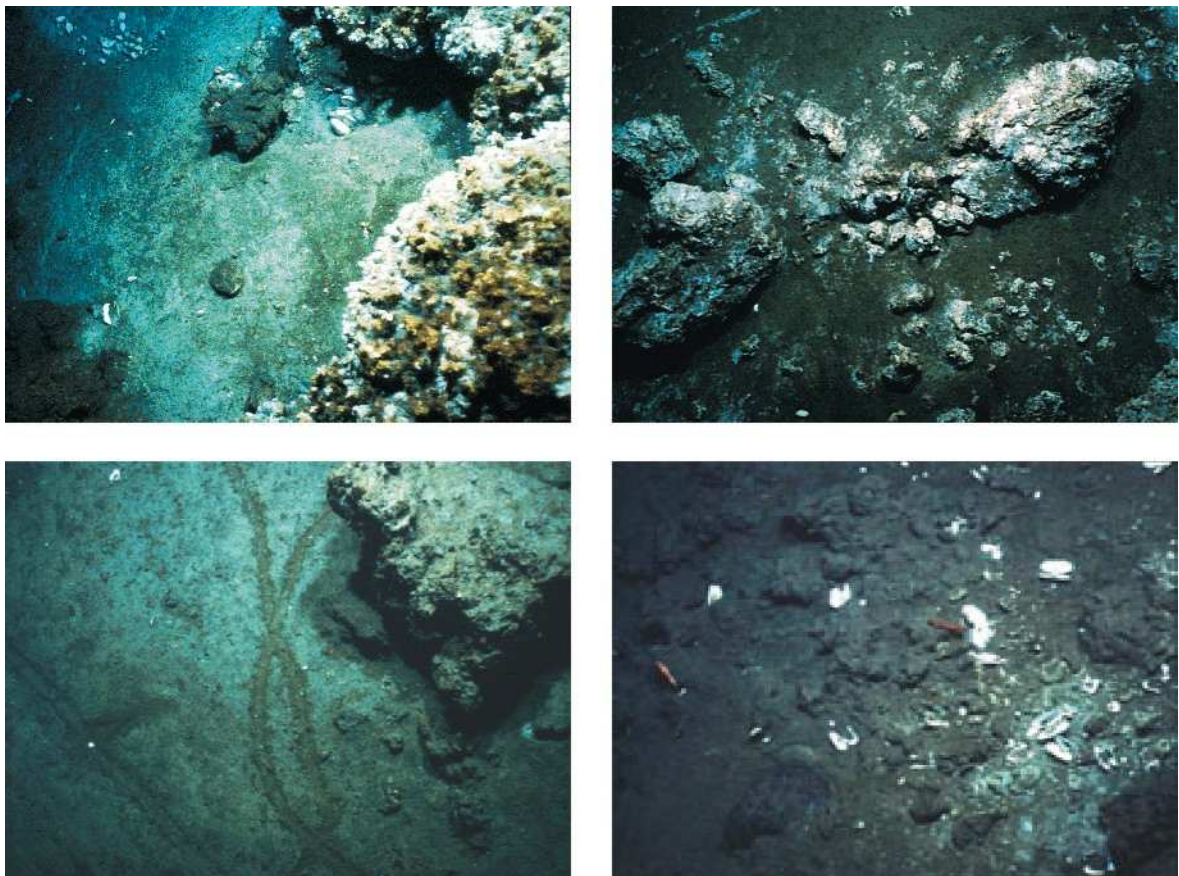
Die  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Werte der Kerne SL32-2 und HYC36-1 zeigen keine signifikante Änderung mit zunehmender Tiefe, während in Kern SL37-1 die Werte von einem sehr viel höheren  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Isotopenverhältnis von 0,5129 mit zunehmender Tiefe auf das Niveau in den anderen Kernen abfällt.

### 4.3 Beschreibung und Analysen der Baryte im Derugin Becken

In diesem Kapitel erfolgt zunächst eine detaillierte makro- und mikroskopische Beschreibung der gedredgten Barytpräzipitate DR35 und DR36. Anschließend werden die Ergebnisse der chemischen Barytanalysen an ausgewählten Proben präsentiert.

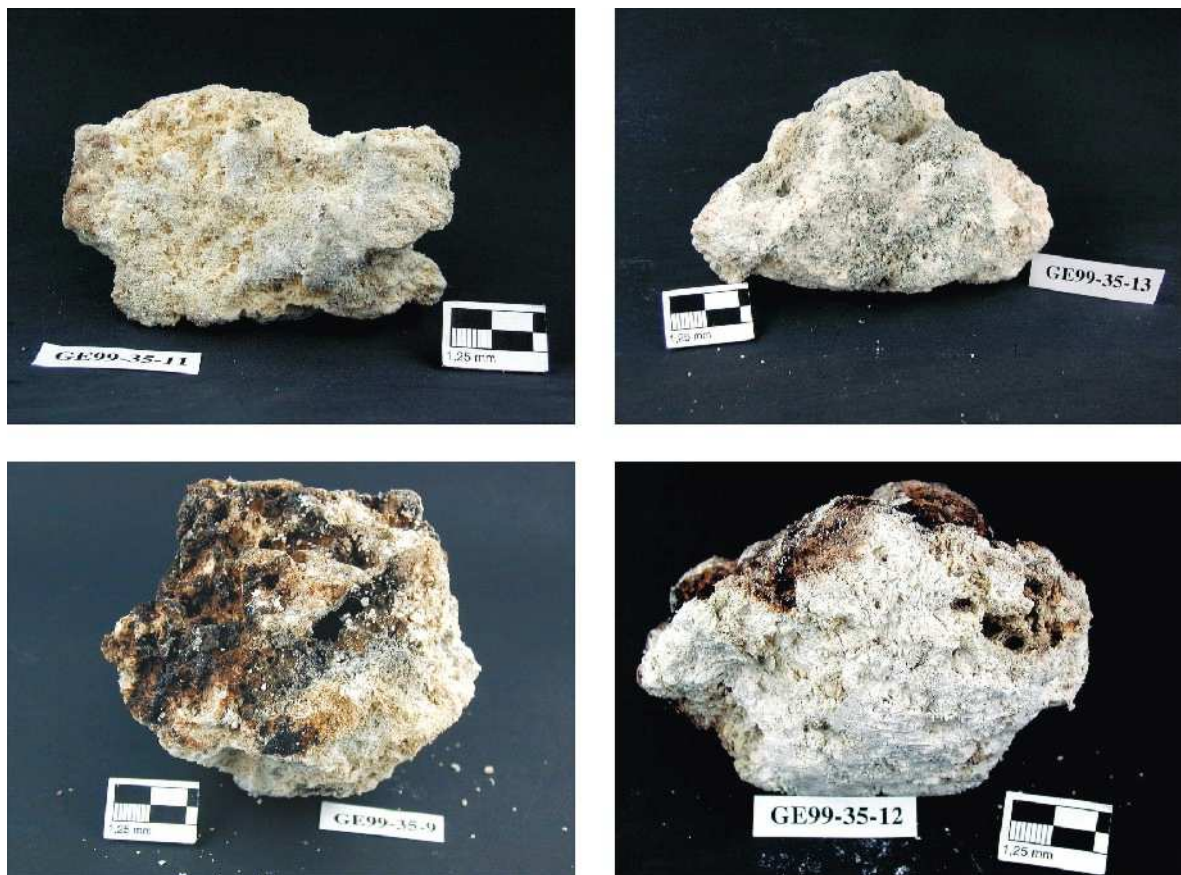
#### 4.3.1 Makro- und mikroskopische Beschreibung der Baryte

Videobeobachtungen am Meeresboden des Derugin Beckens zeigen 10 bis 100 m weite lange Strecken mit unregelmäßigen Barytablagerungen (Abb. 4-16). Diese erreichen im Durchschnitt bis zu 30 m in Höhe und Durchmesser. Zwischen den Barytablagerungen ist meist feines Sediment zu erkennen, welches starke Bioturbationsmerkmale aufweisen kann. Des weiteren sind Barytablagerungen beobachtet worden, die teilweise mit feinem Sediment überlagert sind. Daneben existieren oft lebende Muschelfelder von *Calyptogena sp.* (Vesicomidae) und Spuren von *Acharax sp.* (Solemyidae) in Form von Ein- und Ausstromöffnungen im Sediment, als auch Kriechspuren von Gastropoden.



**Abb. 4-16:** Die Aufnahmen während der Videobeobachtungen im Derugin Becken dokumentieren eindrucksvoll die massiven Barytpräzipitate in Assoziation mit chemoautotrophen Lebensgemeinschaften (hier lebende Felder von *Calyptogena sp.*). Der Verlauf der OFOS 23-Strecke ist in Abbildung 3-1 wiedergegeben.

Signifikante Unterschiede der Proben zwischen der Dredge DR35 und DR36 sind nicht vorhanden (Abb. 4-17). Beide Dredgen beinhalteten vergleichbare Baryte mit einem inhomogenem Erscheinungsbild. Das gesamte gedredgte Probenmaterial besteht aus über 100 kg Baryt, wobei nur wenige Einzelblöcke einen Durchmesser größer als 40 cm erreichen. Teilweise sind die Barytproben mit 1 bis 2 mm dünnen Manganhydroxiden beschichtet, seltener mit Eisenoxyhydroxiden. Anzunehmen ist, dass sich dieser Manganüberzug bei Baryten bildet, die nicht mehr unter aktivem Einfluss der Fluide stehen und damit eine vergangene Fluidaktivität belegen. Im Gegensatz dazu finden sich die Barytproben mit fehlender Mangankruste im aktiven Wachstum, wo eine Übersichtung mit Manganoxiden verhindert wird. Zudem treten chemosynthetische Würmer vorwiegend der Gattung *Scerolinidae* auf der Oberfläche der Proben auf, was auf einen aktiven Fluidfluss während der Probennahme weist [Sahling *et al.*, eingereicht].



**Abb. 4-17:** Die Baryte der Dredge DR35 und DR36 zeigen, aufgrund ihrer hohen Porosität, ein instabiles Erscheinungsbild. Häufig sind die Barytknollen mit einer dünnen Schicht aus Manganoxid überzogen. Lage der Dredge-Stationen kann Abbildung 3-1 entnommen werden.

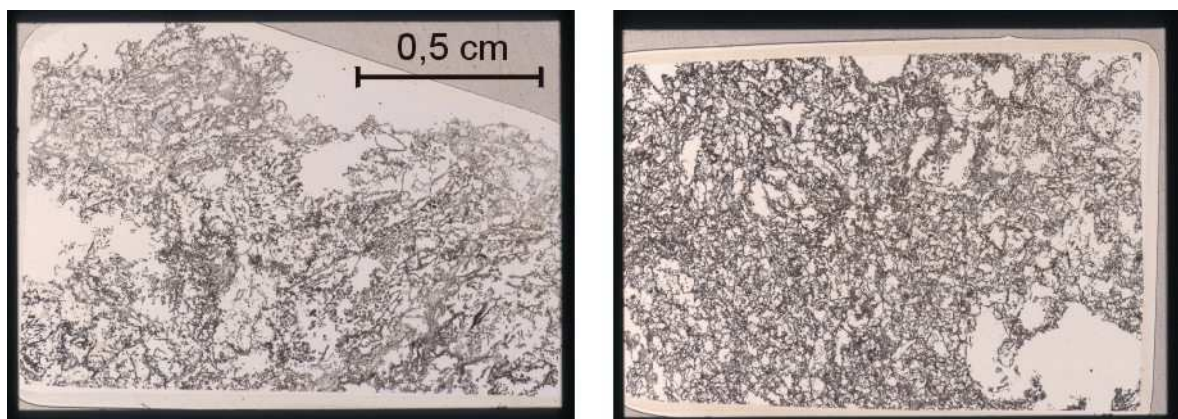
Anhand von Querschnittprofilen ist das inhomogene Erscheinungsbild der Baryte eindeutig fassbar (Abb. 4-18). Auffällig ist die poröse und fragile Beschaffenheit der Proben. Der unregelmäßig auftretende Porenraum beträgt bis zu 40 Vol.%, es finden sich aber auch Proben ohne makro-



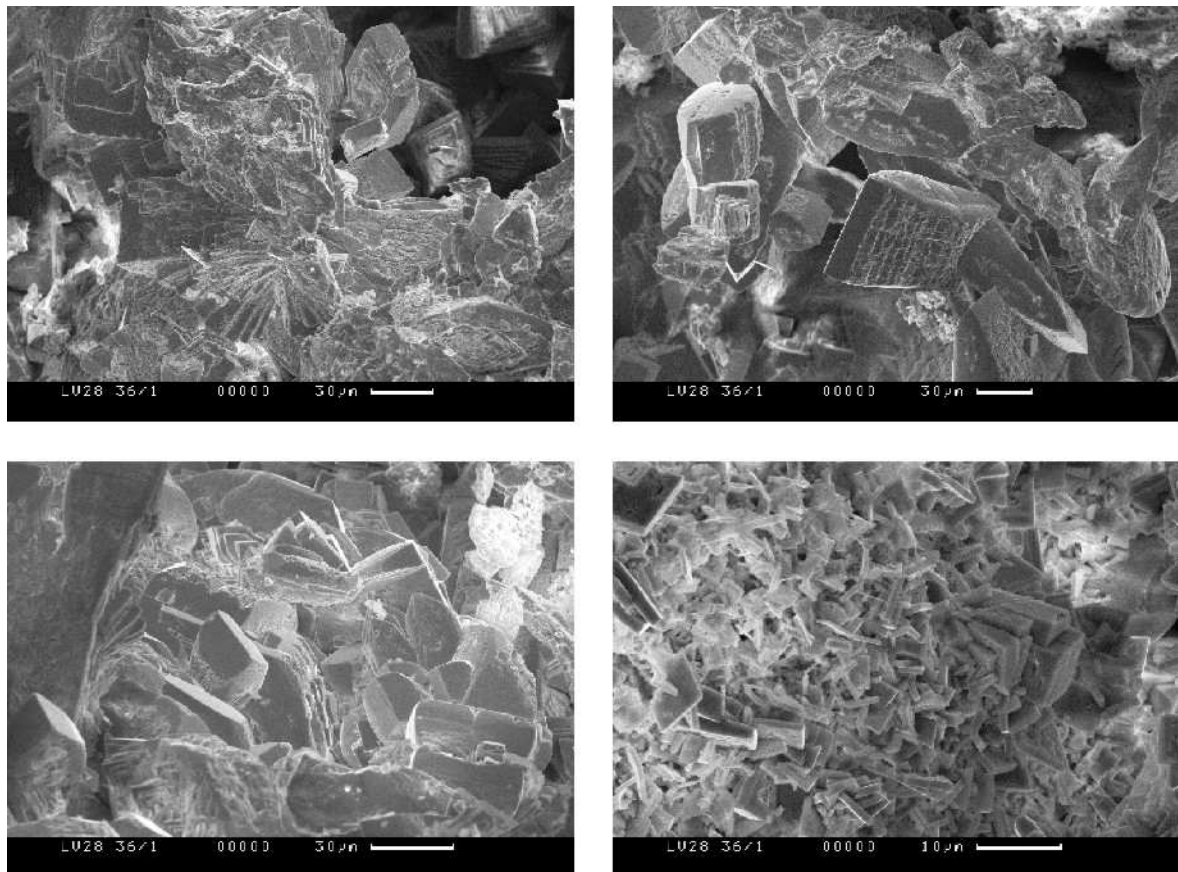
skopisch erkennbare Porenstrukturen. Teilweise vorhandene Strukturen und Lamellen markieren Fluidkanäle oder Wachstumslagen. Die Farbe variiert von schneeweiß bis zu einem blassen gelb. Oft existieren farbige (blaugrünlich oder braune) Lagen oder Bereiche, die mit terrigenen Sedimenten (Ton, Silt und Sand), siliziumreichem Plankton (Diatomeen und Radiolarien) oder Manganoxiden gefüllt sind.



**Abb. 4-18:** Die Ansicht der Querschnittprofile verschiedener Barytproben der Dredge DR36 belegen die hochporöse und lagige Struktur, die auf ein periodisches Wachstum der Baryte weist.



**Abb. 4-19:** Dünnschliffaufnahmen einzelner Barytproben der DR35 und DR36 zeigen auch im mikroskopischen Bild eine hohe Porosität.



**Abb. 4-20:** Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) einzelner Barytproben der DR36 repräsentieren typische Wachstumsformen von Barytkristallen.

Die Darstellungen der Dünnschliffe und REM-Aufnahmen geben die hochkristalline und monomineralische Struktur der Baryte wider. Erkennbar sind mikritische Barytkristalle mit rhombischem Habitus und flachgeformte Kristalle. Ebenfalls lassen sich Poren im Meso- und Mikrobereich erkennen (Abb. 4-19 & 4-20), welche teilweise sekundär mit Pyrit- (2 bis 6 µm) oder Aragonitkristallen verfüllt sind. Häufig sind Einkerbungen auf den Kristalloberflächen erkennbar, die an Lösungsstrukturen erinnern (Abb. 4-20, oben rechts).

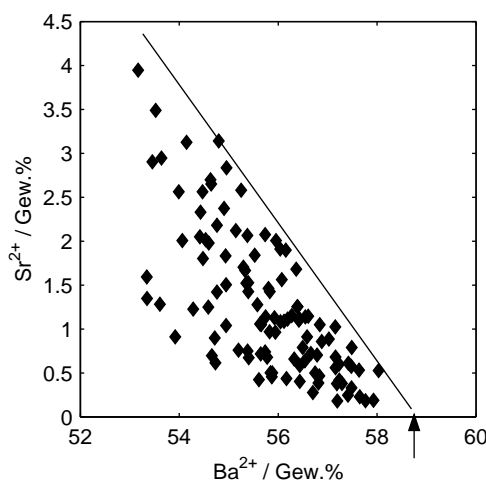
**Vergleich zum Erscheinungsbild der Baryte anderer Meergebiete.** Ein Vergleich der Erscheinungsform von marinen Baryten zu anderen Seegebieten ist von *Greinert et al.* [2002] und *Torres et al.* [eingereicht] vorgenommen worden. Grundsätzlich unterscheiden sich die Barytvorkommen des Derugin Beckens makroskopisch nicht von anderen Meergebiete mit Barytbildung in Assoziation mit Cold Vents. Zu diesen gehören unter anderem die Peruanische Subduktionszone [*Torres et al.*, 1996], der Golf von Mexiko [*Aharon & Fu*, 1992], das San Clemente Becken [*Lonsdale*, 1977; *Newell et al.*, 2000] und das Kalifornische Randgebiet [*Nähr et al.*, 2000]. Auch gegenüber Barytvorkommen Heißer Quellen können Analogien beobachtet werden, wie z.B. zu den Vorkommen im *back-arc*-Bereich des Marianen Graben [*Moore & Stakes*,

1990]. Ähnlichkeiten des Erscheinungsbildes der Barytpräzipitate des Derugin Beckens im mikroskopischem Maßstab werden von *Nähr et al.* [2000] und *Lonsdale* [1977] beschrieben. *Fu et al.* [1994] sowie *Torres et al.* [1996] beobachten dagegen konzentrische Lagen, dendritisch und rosettenartig geformte Kristalle.

#### 4.3.2 Röntgendiffraktometrische -Charakterisierung der Baryte

Die Analyse der röntgendiffraktometrischen Charakterisierung der Mineralphasen ergab, dass bis zu 4,3 Gew.% oder 10,5 mol% Strontium in das  $\text{BaSO}_4$ -Gitter eingebaut wurde. Über die Beugungserscheinungen der Röntgenstrahlen an den verschiedenen Gitternetzebenen der anteiligen Kristalle (Bragg'sche Reflexion) ergibt die qualitative Zusammensetzung der Probe neben  $\text{BaSO}_4$  auch ein Anteil von  $\text{SrSO}_4$  für alle untersuchten Baryte der Dredgen DR35 und DR36.

Bestätigt wird der Einbau von Strontium in das  $\text{BaSO}_4$ -Gitter durch Untersuchungen von *Greinert et al.* [2002] anhand von Mikrosondenanalysen (Abb. 4-21).



**Abb. 4-21:** Die Mikrosondenanalysen zeigen eine variable Bariumsubstitution für Strontium bis zu 4,3 Gew.%. Der stöchiometrische Bariumanteil von reinem Bariumsulfat ist durch den Pfeil gekennzeichnet. Die Linie beschreibt den Gewichtsanteil von stöchiometrischem Barium-Strontium-Sulfat [*Greinert et al.*, 2002].

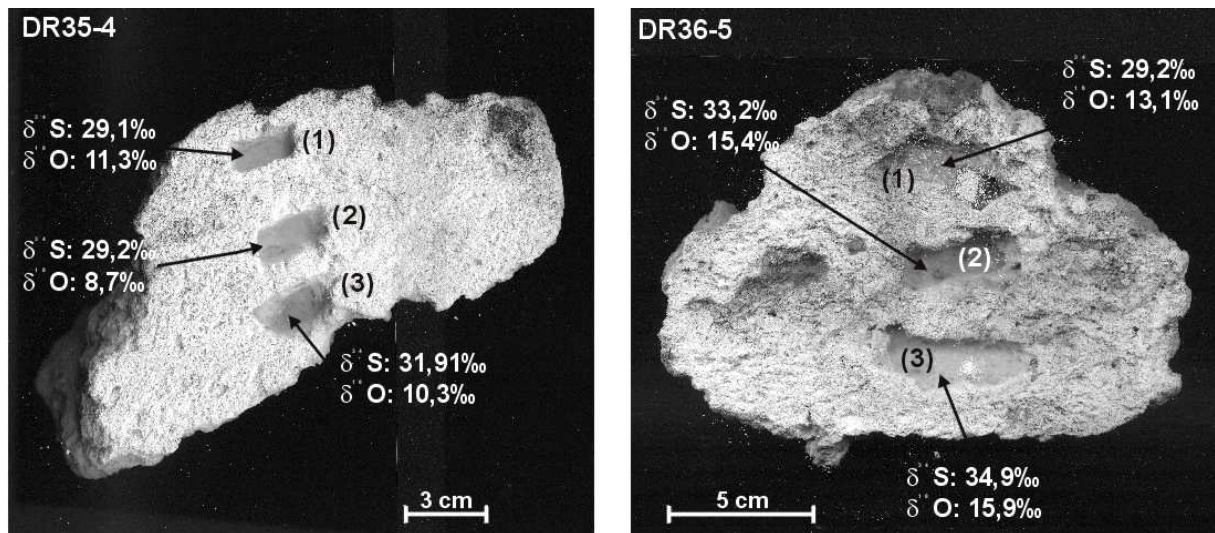
#### 4.3.3 Stabile und radiogene Isotope

Entlang von aufgesägten Querschnittprofilen einzelner Handstücke wurden Unterproben hinsichtlich stabiler ( $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{34}\text{S}$ ) und radiogener ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) sowie radioaktiver ( $^{226}\text{Ra}$ ) Isotopenverhältnisse untersucht. Die Größenordnung der Ergebnisse der Isotopenuntersuchungen werden hier kurz beschrieben, während die genauen Messdaten im Datenanhang 9-7 einzusehen sind.



#### 4.3.3.1 Stabile Isotope: $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}$

Untersuchungen der S- und O-Isotopen am Sulfat der Barytproben ergeben für Dredge DR35  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen +26,5 und +40,9 ‰ CDT und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen +8,4 und +12,9 ‰ SMOW sowie für Dredge DR36  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen +21,0 und +46,8 ‰ CDT und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen +9,0 und +15,9 ‰ SMOW.



**Abb. 4-22:** Querschnittprofile der Barytproben DR35-4 und DR36-5 mit den jeweiligen  $\delta^{34}\text{S}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten.

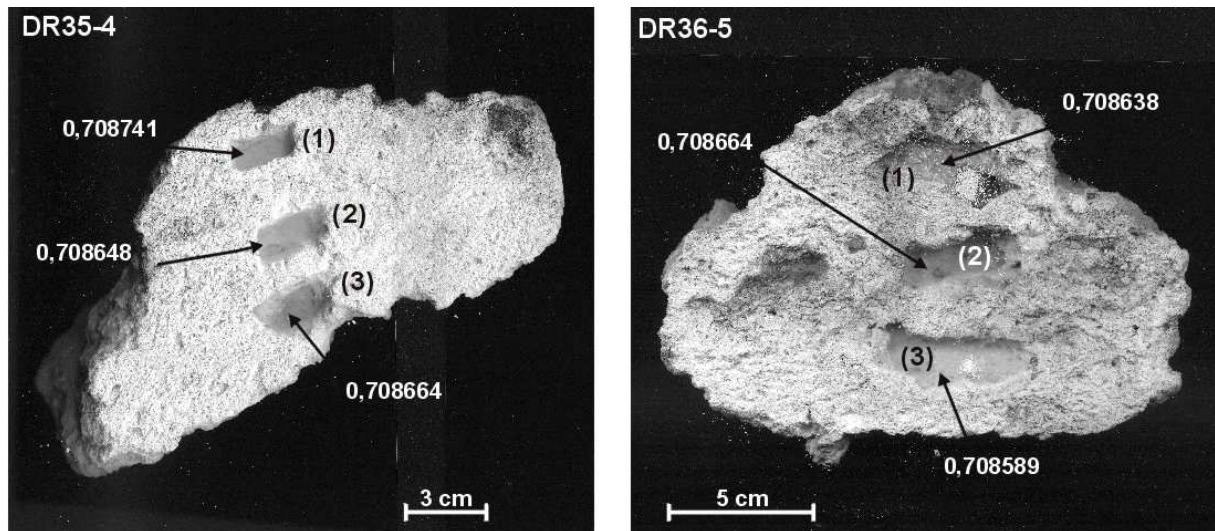
Einen abnehmenden oder zunehmenden Trend im Wachstumsverlauf der Baryte zu erkennen, erweist sich als schwierig, da die Proben durch die Probennahme (Dredge) weder eine Orientierung besitzen noch die Wachstumsrichtung fassbar ist. Jedoch zeigen die Isotopendaten im Querschnittsprofil abnehmende bzw. zunehmende Trends. Exemplarisch wird hier der Verlauf der Isotopen-Verhältnisse der Barytproben DR35-4 und DR36-5 vorgestellt (Abb. 4-22).

Die Ergebnisse der Probe DR35-4 zeigen bei zunehmenden  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von +29,1 auf +31,9 ‰ CDT keine Korrelation mit den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten, die zwischen +8,7 und +11,3 ‰ SMOW schwanken. Die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zeigen dagegen bei Probe DR36-4 einen zunehmenden Trend von +29,2 auf +34,95 ‰ CDT sowie eine parallele Zunahme der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von +13,1 auf +15,9 ‰ SMOW.

**Baryte des Sedimentkerns SL37-1.** Die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für die im Sediment enthaltenen Baryte liegen für Kern SL37-1 zwischen +21,1 und +24,1 ‰ CDT mit einer Ausnahme von +55,0 ‰ CDT (215 cm Sedimenttiefe). Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte variieren zwischen +9,7 und +20,4 ‰ SMOW.

#### 4.3.3.2 Radiogene und radioaktive Isotope der Baryte

**Radiogene Isotope  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .** Die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse der Barytproben wurden für die Proben DR35 zwischen 0,708648 und 0,708741 bestimmt. Die Analysen der Proben DR36 ergeben Verhältnisse zwischen 0,708589 und 0,70883. Auch hier werden exemplarisch die Daten der Proben DR35-4 und DR36-5 vorgestellt (Abb. 4-23).



**Abb. 4-23:** Querschnittprofile der Barytproben DR35-4 und DR36-5 mit den jeweiligen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnissen.

Die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse der Probe DR35-4 zeigen parallel zu den zunehmenden  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten (Abb. 4-22) einen abnehmenden Trend von 0,708741 auf 0,708664. Das gleiche Verhalten weist die Probe DR36-5 auf. Parallel zu den zunehmenden  $\delta^{34}\text{S}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten nehmen die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse von 0,708650 auf 0,708589 ab.

**Baryte des Sedimentkerns SL32-2.**  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse der Baryte liegen aus den Tiefen 90 cm und 600 cm des Kerns SL32-2 vor. Die Messung der Barytprobe bei 90 cm ergeben ein  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältniss von 0,708772, die der Probe bei 600 cm ein  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältniss von 0,708813.

**Radioaktive Isotope der Baryte.** Mit Hilfe des Thermionenmassenspektrometers (TIMS) wurde über Isotopenverdünnung die Konzentration und die Aktivität von  $^{226}\text{Ra}$  für eine Subprobe des Querschnittsprofils DR35-4 grob bestimmt (Kapitel 3.4.5). Die  $^{226}\text{Ra}$ -Konzentration der Subprobe DR35-4 liegt bei 0,10 ng/g mit einer Aktivität von 22,022 dpm/g. Da  $^{228}\text{Ra}$  nicht nachgewiesen werden konnte, war eine Isotopenkorrektur nicht notwendig.

Messungen über *low-level-gamma-counting*, die im *Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement* (Frankreich) von *Pieter van Beek & Jean-Louis Reyes* [persönliche Mitteilung] vorgenommen wurden, bestätigen die Größenordnung des Ergebnisses der Messungen mit Hilfe der Thermionenmassenspektrometrie der Subprobe DR35-4. Die  $^{226}\text{Ra}$ -Aktivität dieser Probe liegt in einer ähnlichen Größenordnung bei  $9,3 \pm 0,2$  dpm/g. In der Probe konnte  $^{228}\text{Ra}$  ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Neben den  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten (Kapitel 5.6.1) und den  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen (Kapitel 5.6.2.2) der Baryte eignet sich das Isotop  $^{226}\text{Ra}$  für zusätzliche Informationen über das geochemische Milieu. Radium besitzt eine ähnliche Chemie wie Barium und wird neben Strontium ebenfalls während der Präzipitation in das  $\text{BaSO}_4$ -Gitter eingebaut. Da nach dem Einbau von  $^{226}\text{Ra}$  in das Barytgitter kein Austausch mit dem Porenwasser stattfindet, kann von einem geschlossenem System ausgegangen werden [Paytan *et al.*, 1996]. Die Baryte im Derugin Becken besitzen eine  $^{226}\text{Ra}$ -Aktivität zwischen 9 und 22 dpm/g, was 0,15 und 3,7 Bq/g entspricht und liegen damit unter dem Wert für rezente biogene, im Sediment präzipitierte Baryte mit etwa 20 Bq/g [Paytan *et al.*, 1996]. Baryte aus dem Kalifornischem Randgebiet [Nähr *et al.*, 2000] weisen eine vergleichbare  $^{226}\text{Ra}$ -Aktivitäten auf. Baryte aus Sedimentfallen besitzen ebenfalls eine wesentlich höhere  $^{226}\text{Ra}$ -Aktivität, z.B. 66 Bq/g nach Moore & Dymond [1991]. Eine genauere Modifizierung der Radiumisotopie wäre notwendig, um allgemeingültige Unterschiede in der  $^{226}\text{Ra}$ -Isotopie zwischen biogenen Baryten von Hot und Cold Vents sowie aus der biogenen Produktion beweisen zu können.

## *5 Diskussion*

Die Bildungsmechanismen der mächtigen Barytvorkommen des Derugin Beckens und der dabei beteiligten geochemischen Prozesse werden hier auf der Datenbasis der in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnisse diskutiert und teilweise quantifiziert. So werden zunächst die verschiedenen Voraussetzungen diskutiert, die gegeben sein müssen, um eine Barytpräzipitation an der Sedimentoberfläche im Derugin Becken zu ermöglichen. Im Anschluss werden speziell die Ergebnisse des Vent-beeinflussten Sedimentkerns SL32-2 dazu genutzt, um quantitative Abschätzungen der Stoffflüsse im Vent-Gebiet auf Basis der Tiefenkonzentrationsprofile der Porenwässer vorzunehmen. Ebenfalls auf der Grundlage von Porenwasserkonzentrationen wird die Equilibrierungstemperatur und damit die Quelltiefe der Fluide bestimmt. Über eine fiktive Konstruktion wird eine Bariumbilanzierung für ein Vent-Feld aufgestellt, um eine Vorstellung über das Ausmaß der Fluide bzw. Präzipitationen der Baryte (Wassermengen, Sedimentmengen, Wachstumsraten) zu erhalten. Die Genese der Fluide (SL32-2) und der Barytpräzipitate der Dredgen DR35- und DR36 werden mit Hilfe von Isotopenverteilungen diskutiert. Hierüber ist es zusätzlich möglich auf die verschiedenen Quellen der Zusammensetzungen der Baryte zu schließen. Abschließend wird gezeigt, dass es sich bei den Barytpräzipitaten des Derugin Beckens tatsächlich um Vorkommen von Cold Vents handelt.

## 5.1 Mechanismus der rezenten Barytpräzipitation im Derugin Becken

In Anlehnung an *Torres et al.* [1996] werden in den folgenden vier Teilabschnitten die wesentlichen Mechanismen der Barytausfällung an der Grenzschrift Sediment-Meerwasser in einem Cold Vent-Gebiet kurz vorgestellt und in Bezug auf das Derugin Becken spezifiziert. Besonders die im Sediment vorherrschenden geochemischen Prozesse sind grundlegend für das in Kapitel 5.2 diskutierte Transport-Reaktions-Modell.

Kennzeichnend für das Derugin Becken und gleichzeitig voraussetzend für eine Barytpräzipitation an der Grenzschrift Sediment-Meerwasser sind:

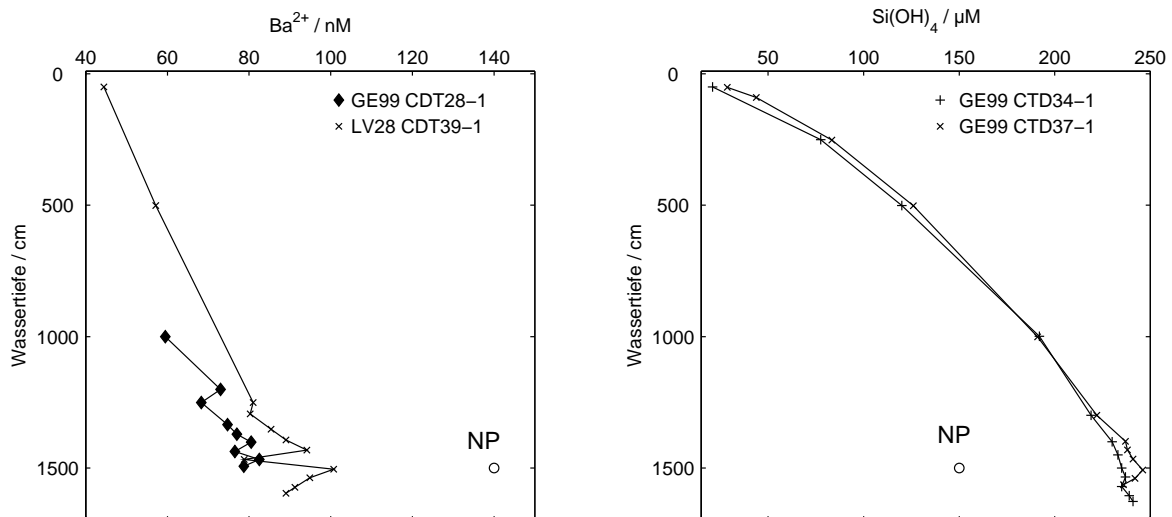
- hohe Primärproduktion
- große Sedimentmächtigkeit
- tektonische Beckenstruktur
- Fluidfluss durch Kompression des Sedimentpakets
- großes Bariumreservoir innerhalb des Sedimentpakets

### 5.1.1 Barium in der Wassersäule

Innerhalb der Wassersäule liegt partikuläres Barium zum größten Teil ( $75 \pm 20 \%$ ) in Form von Barytkristallen ( $Ba_{Baryt}$ ) vor [*Dehairs et al.*, 1980]. Nach *Dehairs et al.* [1980] und *Bishop* [1988] erfolgt dessen Bildung über die Zersetzung von absinkendem organischem Material. Die wichtigsten Bariumlieferanten in Hochproduktionszonen sind dabei die Silikatschaler. Bei der Zersetzung wird neben der Silikat- und Bariumfreisetzung unter anderem der labile Schwefelanteil des organischen Materials zu Sulfat umgewandelt. Dadurch entsteht an der Oberfläche der Partikel ein Überschuss an Sulfat, das mit dem im Meerwasser gelösten Barium zu Baryt reagiert. An den absinkenden Partikeln haftend gelangt das Baryt in das Sediment. Der restliche ungelöste Bariumanteil in der Wassersäule ist in Silikat- und Karbonatgerusten sowie in organischem Material eingebaut oder absorptiv gebunden ( $Ba_{bio \text{ ohne Baryt}}$ ) oder aber wird terrigen eingetragen ( $Ba_{terr}$ ). Da ausschließlich der nicht-terrigen Anteil im Sediment für die Remobilisation von Barium verantwortlich ist, wird im nachstehenden nur das biogene Barium ( $Ba_{bio} = Ba_{bio \text{ ohne Baryt}} + Ba_{Baryt}$ ) diskutiert.

Im folgendem soll der Bariumgehalt in der Wassersäule des Untersuchungsgebietes näher betrachtet werden. Hierzu werden verschiedene Merkmale diskutiert: (a) die Konzentration des

gelösten Bariums in der Wassersäule, (b) die Konzentration des gelösten Silikats in der Wassersäule und (c) der partikulär gebundene Bariumfluss aus der Wassersäule.



**Abb. 5-1:** Konzentrationsverteilung von gelöstem Barium und Silikat in der Wassersäule des Derugin Beckens. Das mit NP bezeichnete ungefüllte Symbol markiert die Konzentrationen in der entsprechenden Wassertiefe im Nordpazifik [Nozaki, 1997; Biebow & Hütten, 1999; Biebow et al., 1999; D. Nürnberg, persönliche Mitteilung].

Typische Tiefenprofile der **gelösten Barium- und Silikatkonzentrationen** in der Wassersäule des Derugin Beckens sind in Abbildung 5-1 dargestellt [Biebow & Hütten, 1999; Biebow et al., 1999; D. Nürnberg, persönliche Mitteilung]. Es kann eine deutliche Anreicherung beider Komponenten zum Meeresboden hin beobachtet werden, was auf den Zerfall von organischer Substanz beim Absinken und des schon im Sediment akkumulierten Materials, besonders der Silikatschaler, zurückzuführen ist [Dehairs et al., 1980; Bishop, 1988]. Die Tiefenkonzentrationsprofile des gelösten Silikats dagegen zeigen verglichen mit dem Nördlichen Pazifik deutlich erhöhte Werte und damit eine wesentlich höhere Auflösung von Silikat als von Baryt im Derugin Becken.

Da im allgemeinen eine Korrelation zwischen gelöstem Silikat und Barium existiert [Dymond et al., 1992], wäre ebenfalls ein stark erhöhter Anstieg der Bariumkonzentration im Derugin Becken zu erwarten gewesen. Im Vergleich zu Silikat ist der Anstieg des gelösten Bariums mit der Tiefe jedoch weniger signifikant und bleibt unterhalb der Ba-Konzentration des ebenfalls von alten Wassermassen bestimmten Nordpazifiks [Nozaki, 1997]. Eine mögliche Erklärung findet sich in der hohen Remineralisierungsrate des organischen Materials, wobei, wie besprochen, gelöstes Barium in partikuläre Formen umgewandelt wird. Der **partikulär gebundene Bariumfluss** des Derugin

Beckens ist jedoch nicht bekannt. Aufgrund der Korrelation zwischen Barium und gelöstem Silikat ist aber anzunehmen, dass dieser im Vergleich zum restlichen Ochotskischen Meer und dem Nordpazifik ebenfalls deutlich erhöht ist. Der partikulär gebundene Bariumfluss im Ochotskischen Meer ist bei *Francois et al.* [1995] beschrieben und in Tabelle 5-1 dargestellt. Die Messwerte steigen mit zunehmender Wassertiefe an und sind charakteristisch für den gesamten Pazifik [*Francois et al.*, 1995].

**Tab. 5-1:** Bariumfluss aus der Wassersäule des Ochotskischen Meeres (150°E / 53°N) über den Einsatz von Sedimentfallen nach *Francois et al.* [1995].

Wassertiefe / m	Ba-Fluss / $\mu\text{g cm}^{-2} \text{a}^{-1}$
258	0,55
1060	2,6

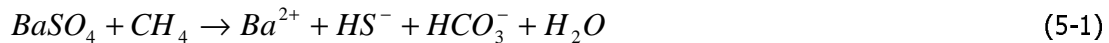
### 5.1.2 Bariumakkumulation im Sediment

Das aus der Wassersäule herabsinkende partikuläre Barium wird in den Sedimenten des Derugin Beckens akkumuliert. Der Bariumgehalt in den Oberflächensedimenten ist nur aus der nördlichen Region des Derugin Beckens bekannt und beträgt im trockenem Sediment 1480 ppm  $\text{Ba}_{\text{bio}}$  [*D. Nürnberg*, persönliche Mitteilung]. Besonders auffallend für das Untersuchungsgebiet ist die Mächtigkeit des Sedimentpaketes mit bis zu 4 km, das zu großen Anteilen aus Silikatschlamm besteht. Da, wie bereits erwähnt, Silikatschaler mit hohen Mengen an Barium verbunden sind, stellt dieses mächtige Sedimentpaket ein extrem großes Bariumreservoir dar. Die hohen Sedimentmächtigkeiten werden durch das Absinken des Derugin Beckens seit dem Miozän (Kapitel 2.4) ermöglicht.

Eine weitere Bariumquelle im Derugin Becken ergibt sich aus der Regenerierung der an der Grenze Sediment-Meerwasser ausgefallenen Barytpräzipitate. Aufgrund ihrer hohen Porosität kollabieren die Baryte leicht und reichern sich in Lagen von Barytschutt in den Sedimenten an. Bestätigt wird dies durch entsprechend hohe Anteile von Barytschutt in den Sedimentkernen SL32-2 und SL37-1 aus dem Bereich der Cold Vent-Gebiete (Abb. 4-13).

### 5.1.3 Bariumfreisetzung im Porenwasser

Die Remobilisierung, d. h., die Auflösung des schwerlöslichen partikulären Baryts ( $\text{BaSO}_4$ ) erfolgt im Sediment nur unter reduzierenden Bedingungen [Goldberg & Arrehnius, 1958; Torres *et al.*, 1996]:



Entsprechend bleibt Barium auch nur unter reduzierenden Bedingungen in Lösung, die durch den Aufstieg der methanreichen Fluide gegeben sind. Es kommt allgemein zur Anreicherung von gelöstem Barium im Porenwasser [z.B. Torres *et al.*, 1996 & 1996a]. Dies zeigt sich bereits in den Referenzkernen SL37-1 und HYC36-1, die mit bis zu 14  $\mu\text{M}$  im Vergleich zu Sedimenten des offenen Ozeans eine 100-fache Überhöhung aufweisen [v. Damm, 1985]. Demnach ist eine stabile Einbettung von Baryt in den Sedimenten in Regionen mit starkem Fluidaufstieg nicht möglich, da fortlaufend  $\text{BaSO}_4$  unter den reduzierenden Bedingungen aufgelöst wird und sich das Porenwasser oder die Fluide mit gelöstem Barium anreichern.

### 5.1.4 Barytpräzipitation im Sediment und an der Sedimentoberfläche

Die aufsteigenden  $\text{CH}_4$ -reichen Fluide bewirken eine Verschiebung der Sulfateindringtiefe, da es bei dem Zusammentreffen des Methans mit dem aus dem Meerwasser eindringendem Sulfat zu anaeroben Methanoxidation (AMO) kommt [Hoehler *et al.*, 1994]. Dieser Umsatz von Methan und Sulfat zu Sulfid und Bikarbonat (Gleichung 5-2) erfolgt durch ein Konsortium sulfatreduzierender Bakterien und methanoxidierender Archaeen [Boetius *et al.*, 2000]:



Das Ausmaß des Fluids- und damit des Methanaufstiegs kontrolliert somit die Tiefenlage der Grenze zwischen suboxischem ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) und anoxischem ( $\text{HS}^-$ ) Milieu. Bei besonders hohen Fluidflüssen kann die Tiefenlage dieser Grenze bis an die Sedimentoberfläche verschoben werden. Entsprechend verschiebt sich die mit dieser Grenze übereinstimmende Barytfront, wo es durch das Zusammentreffen des gelösten Bariums mit dem  $\text{SO}_4^{2-}$ -haltigen Porenwasser zum spontanen Barytausfall (Gleichung 5-3) kommt [v. Breymann *et al.*, 1992; Torres *et al.*, 1996]:



## 5.2 Kenngrößen der Barytbildung im Derugin Becken

Unter zur Hilfenahme eines Reaktions-Transport-Modells nach *Berner* [1980] werden anhand der Verteilung verschiedener Komponenten im Porenwasser Rückschlüsse auf die Kenngrößen gezogen, die für die Mechanismen der Barytpräzipitation an der Grenzschicht Sediment-Meerwasser eine Rolle spielen. Dabei konnte für die Station SL32-2 im Derugin Becken gezeigt werden, dass über Komponenten ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , B), die sich chemisch-inert verhalten, die Fluidgeschwindigkeit und über reaktionsfreudige Komponenten ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ ) die Reaktionsraten bestimmt werden können (Kapitel 3.5 und 4.1.3). Aus den Modellergebnissen ergibt sich, dass die Station SL32-2 einem Randgebiet der Vent-Region zuzuordnen ist. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass aus der Modellierung der geochemischen Prozesse des Randgebietes zusätzlich die Kenngrößen des aktiven Vent-Zentrums erfolgreich abgeschätzt werden können. Damit wird eine Methode vorgestellt, mit der sich durch die Beprobung eines Randgebietes die Kenngrößen eines aktiven Vent-Zentrums bestimmen lassen. Zudem wurde beobachtet, dass der Prozess des Fluidflusses im Derugin Becken nicht kontinuierlich verläuft, sondern dass Änderungen der Milieubedingungen auf kleinstem Raum und innerhalb kurzer Zeiträume stattfinden.

**Fluidgeschwindigkeit der Vent-Station SL32-2.** Mit Hilfe des in Kapitel 3.5 vorgestellten Modells konnte über die Porenwasserprofile von  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  und B an der Vent-beeinflussten Station SL32-2 eine Fluidgeschwindigkeit von 0,09 cm/a ermittelt werden (Kapitel 4.1.3). Im Vergleich zu anderen Fluidgeschwindigkeiten weiterer Cold Vent-Gebiete (Tab. 5-2) liegt der hier ermittelte Wert für die Station SL32-2 im unteren Bereich [*Tryon & Brown*, 2001]. Allein durch den Wert der hier abgeschätzten Fluidgeschwindigkeit, kann davon ausgegangen werden, dass die Station SL32-2 einer Randzone eines aktiven Vent-Zentrums angehört.

*Tryon & Brown* [2001] verweisen auf einen starken Gradienten der Fluidgeschwindigkeit in Vent-Gebieten, der auf eine Zunahme der Fluidgeschwindigkeit vom Rand zum Zentrum hin schließen lässt. Demnach bietet sich an, durch Variation des Modellparameters Fluidgeschwindigkeit eine Analyse der geochemischen Situation im Vent-Gebiet des Derugin Beckens durchzuführen. Diese Analyse wird mit dem zweiten Teil des Reaktions-Transport-Modells ermöglicht und erfordert demnach eine Mindest-Fluidgeschwindigkeit von 20 cm/a, um eine Verschiebung der Barytpräzipitation an die Sedimentoberfläche zu bewirken (Kapitel 4.1.3.2).

**Tab. 5-2:** Auflistung weiterer Cold Vent-Gebiete mit ihren Merkmalen und den ermittelten Fluidgeschwindigkeiten.

Meergebiet	Merkmale	Fluid-Geschwindigkeit cm / a	Methode	Referenz
<b>Derugin Becken</b> <b>Station SL32-2, Vent-Rand</b> Ochotskisches Meer	hohes Barytvorkommen	0,09 cm/a	Modell	diese Arbeit
<b>Hydrat-Rücken</b> Cascadia-Subduktionszone	hohes Gashydrat- und Karbonatvorkommen	0 bis 60 cm/a 0,01 bis 1500 cm/a 110 bis 250 cm/a	Messungen Messungen Modell	Tryon [1999] Tryon & Brown [2001] Haeckel et al. [in Vorbereitung]
<b>Blake Ridge</b> passiver Kontinentalrand vor der südlichen Atlantikküste	Gashydratvorkommen	0,2 mm/a 0,25 mm/a	Modell Modell	Egeberg & Dickens [1999] Davie & Buffett [2001]
<b>Barbados Akkretionskeil</b> Rand der Karibischen Platte	Schlammvulkanismus	0,2 bis 0,4 cm/a	Modell	Martin et al. [1996]

**Ratenbestimmung für  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  an der Vent-Station SL32-2.** Die Ratenbestimmung an der Vent-Station SL32-2 erfolgt über die Anpassung von modellierten Tiefenkonzentrationsprofilen von  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{HS}^-$  (Kapitel 4.1.3) an die entsprechenden Messdaten (Kapitel 4.1.1). Diese zeigen eine sehr gute Übereinstimmung (Abb. 4-9) und ermöglichen damit eine Abschätzung der regionalen  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{CH}_4$ -Flüsse oder Sulfat-reduktions- und Methanoxidationsraten ( $20 \mu\text{mol cm}^{-2}\text{a}^{-1}$ ). Der Vergleich zu  $\text{CH}_4$ -Oxidationsraten des Hydrat-Rückens an der Cascadia-Subduktionszone zeigt, dass die nach *Suess et al.* [1999] und *Boetius et al.* [2000] ermittelten Werte um zwei Größenordnungen höher liegen ( $4,6$  bis  $13,7 \text{ mmol cm}^{-2}\text{a}^{-1}$  und  $5,1 \text{ mmol cm}^{-2}\text{a}^{-1}$ ). Der geringe Umsatz an der Station SL32-2 im Derugin Becken ist auf die dort ebenfalls niedrige Fluidgeschwindigkeit und damit auf die Randlage der Station zurückzuführen.

Außerdem wurden die Raten der  $\text{BaSO}_4$ -Fällung ( $0,7 \mu\text{mol cm}^{-2}\text{a}^{-1}$ ) bzw.  $\text{SrSO}_4$ -Fällung ( $9 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2}\text{a}^{-1}$ ) an der  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$  Grenze bestimmt (Tab. 4-4). Sie beschreiben eindeutig eine Barytausfällung in einer Sedimenttiefe von 217 cm, die auch der Sulfateindringtiefe im Sediment entspricht. Außerdem wird das Ergebnis durch die Lithologie des Kerns SL32-2 (Kapitel 4.2.1, Abb. 4-12) bestätigt, der in dieser Tiefe ausgefallene authigene Barytkrusten aufweist.

Zusätzlich zu den authigenen Barytkrusten in 217 cm Sedimenttiefe, die auch modelliert werden konnten, weist die Lithologie des selben Kerns eine weitere im Sediment gewachsene Barytkruste auf, die nur 117 bis 118 cm unter der Sedimentoberfläche liegt. Dies offenbart eine ehemals höhere Fluidgeschwindigkeit, die eine Verschiebung der Sulfateindringtiefe und damit der Barytfront in Richtung Sedimentoberfläche zur Folge hatte.

In Kapitel 5.1 wurde erklärt, dass die Fluidgeschwindigkeit eine Haupteinflussgröße auf die Sulfateindringtiefe in den Cold Vent-Gebieten darstellt. Da aus Videobeobachtungen bekannt ist, dass die massiven Barytpräzipitate im Derugin Becken an der Grenze Sediment-Meerwasser ausfallen [Greinert *et al.*, 2002], kann davon ausgegangen werden, dass der Sedimentkern SL32-2 mit Barytkrusten in 217 cm Sedimenttiefe dem Randbereich einer aktiven Vent-Region zuzuordnen ist. Eine Beprobung des zentralen Vent-Feldes ist aufgrund der am Meeresboden anstehenden massiven Barytpräzipitate mit den herkömmlichen Verfahren nicht möglich. Die Modellierung der geochemischen Vent-Bedingungen der tatsächlich an der Grenze Sediment-Meerwasser ausfallenden Barytpräzipitate bietet daher die einzige Möglichkeit Rückschlüsse auf diesen Bereich zu ziehen. Hierzu wurde in dem für das Randgebiet angepasste Modell (SL32-2) gezielt die Fluidgeschwindigkeit erhöht. Dies führte, wie erwartet, zu einer Verschiebung der Hauptreaktionszone ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ -Grenze) in Richtung der Sedimentoberfläche. Anhand dieser Modellierung wird die Barytpräzipitation an der Sedimentoberfläche bei einer Mindestgeschwindigkeit des Fluidflusses im aktiven Zentrum dieser Vent-Region von  $w \geq 20 \text{ cm/a}$  erreicht.

Dieser modellierte Wert liegt nun, im Vergleich zu Gebieten mit starken Fluidgeschwindigkeiten (Tab. 5-2), im plausiblen Bereich und belegt außerdem die Existenz eines zunehmenden Gradienten der Fluidgeschwindigkeit in Richtung des aktiven Vent-Zentrums im Derugin Becken. Eine Aussage über die Entfernung der Station SL32-2 vom aktiven Vent-Zentrum ist auf dieser Datenbasis nicht möglich.

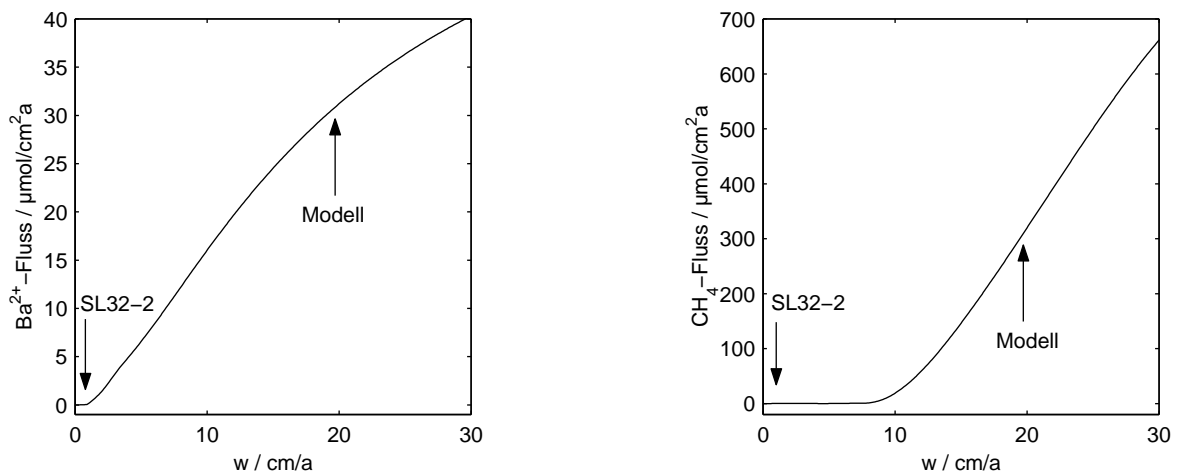
Es konnte somit gezeigt werden, dass durch die Analyse von geochemischen Daten des Randbereichs einer aktiven Vent-Region indirekt das Fluidmilieu (u.a. Fluidgeschwindigkeit, Quantifizierung der lokalen Flüsse) eines aktiven Zentrums abgeschätzt werden kann.

Um den Zusammenhang zwischen Fluidgeschwindigkeit und Sulfateindringtiefe zu verdeutlichen, sind in Tabelle 5-3 für verschiedene Cold Vent-Gebiete die Sulfateindringtiefen und Fluidgeschwindigkeiten aufgelistet. Es zeigt sich eindeutig, dass eine hohe Fluidgeschwindigkeit an eine niedrige Sulfateindringtiefe gekoppelt ist.

**Tab. 5-3:** Gegenüberstellung der Sulfateindringtiefe und der Fluidgeschwindigkeiten in unterschiedlichen Gebieten mit kalten Fluidaustritten. Wobei (a) die Situation des Kerns SL32-2 und (b) eine Modellvorstellung wiedergibt.

	Hydrat-Rücken	>> Derugin Becken		>> Blake Ridge
Sulfateindringtiefe im Sediment	5 cm	(a) 230 cm	(b) 0 cm	2500 cm
Fluidgeschwindigkeit	110-250 cm/a	(a) 0,09 cm/a	(b) $\geq 20$ cm/a	$2 \cdot 10^{-4}$ cm/a

**Benthische Flüsse.** Die über das Modell berechneten benthischen Barium- und Methanflüsse aus dem Sediment in die Wassersäule sind in Abhängigkeit von der Fluidgeschwindigkeit  $w$  in Abbildung 5-2 dargestellt. Es fällt auf, dass beide Flüsse exponentiell mit  $w$  ansteigen, wobei die benthischen Flüsse des Methans um einen Faktor 18 höher liegen als die des Bariums. Bei niedrigen Fluidgeschwindigkeiten wird das Methan über die anaerobe Methanoxidation (AMO) umgesetzt, während das Barium erst mit dem Sulfat reagieren kann, nachdem es die Sedimentoberfläche durchdrungen hat. Anhand der Darstellung in Abbildung 5-2 wird ersichtlich, bei welcher Minimalgeschwindigkeit das Fluid das Sediment durchbricht und die Ba-reichen Fluide effizient mit dem  $\text{SO}_4$ -reichen Meerwasser reagieren können. Die Abbildung zeigt auch, dass bei der ermittelten Fluidgeschwindigkeit des Kerns SL32-2 von 0,09 cm/a kein Bariumfluss aus dem Sediment in die Wassersäule und demnach auch keine Barytpräzipitation an der Sedimentoberfläche stattfindet. Bei der modellierten Geschwindigkeit von 20 cm/a (s. o.) wird hingegen deutlich, dass ein solcher Fluidfluss tatsächlich auch eine Barytpräzipitation an der Grenze Sediment-Meerwasser ermöglichen könnte.



**Abb. 5-2:** Modellierte benthische Barium- und Methanflüsse aus dem Sediment in die Wassersäule in Abhängigkeit von der Fluidgeschwindigkeit,  $w$ , mit Kennzeichnung der Flüsse für die Vent-beeinflusste Station SL32-2 und das Modell.

In Tabelle 5-4 sind die benthischen Flüsse aufgelistet, die sich für die modellierten Fluidgeschwindigkeiten der Station SL32-2 ( $w = 0,09 \text{ cm/a}$ ) und der angenommenen Mindest-Fluidgeschwindigkeit für das aktive Vent-Zentrum ( $w = 20 \text{ cm/a}$ ) ergeben.

**Tab. 5-4:** Bestimmung der benthischen Flüsse von Barium und Methan bei unterschiedlichen Fluidgeschwindigkeiten im Derugin Becken.

	$w = 0,09 \text{ cm/a}$	$w = 20 \text{ cm/a}$
Benthischer Bariumfluss	$0,0001 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$	$24,5 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$
Benthischer Methanfluss	$-6 \cdot 10^{-15} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$	$146 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$

Direkte Messung über einen VESP-Einsatz (**VE**nt **Sa**mPler) im dem Seegebiet der Peruanischen Subduktionszone mit Barytvorkommen in Assoziation mit Cold Vents ergab einen durchschnittlichen Bariumfluss von  $23 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$  [Torres *et al.*, 1996]. Dieser Wert stimmt gut mit dem geschätzten Mindestbariumfluss von  $24,5 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$  des aktiven Vent-Zentrums im Derugin Becken überein. Hierbei ist zu bedenken, dass diese Gebiete aufgrund des unterschiedlichen Ausmaßes der Barytvorkommen und der unterschiedlichen geochemischen Bedingungen nicht direkt vergleichbar sind. Das wesentlich höhere Barytvorkommen im Derugin Becken lässt darauf schließen, dass die Fluidgeschwindigkeiten sowie die benthischen Flüsse im aktiven Vent-Zentrum dementsprechend größer sein müssen. Dieser Vergleich zeigt, dass eine Mindest-Fluidgeschwindigkeit von  $20 \text{ cm/a}$  im aktiven Zentrum eines Vent-Feldes als sinnvoll angenommen werden kann, um im Derugin Becken Barytpräzipitation an der Sedimentoberfläche zu erklären.

### 5.3 Geothermometrie im Derugin Becken

Aussagen über die Equilibrierungstemperatur der Fluide und deren Quelltiefe können mit Hilfe der Geothermometrie bestimmt werden. Die Geothermometrie nutzt die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichten zwischen der Lösungskonzentration und der umgebenden Festphase [*Kharaka & Mariner, 1989; Martin et al., 1996*]. Theoretisch kann jede Komponente, deren Konzentration durch die Temperatur kontrolliert wird bzw. deren Reaktionen temperaturabhängig sind, als Geothermometer genutzt werden. Normalerweise basiert diese Methode auf Siliziumdioxidkonzentrationen oder den Konzentrationsverhältnisse verschiedener Haupt- und Spurenelemente (Kationen). Eine Auflistung der unterschiedlichen Geothermometer ist bei *Kharaka & Mariner [1989]* beschrieben.

Eine Voraussetzung für die Anwendung eines Geothermometers ist die Existenz eines Gleichgewichts zwischen Wasser und den relevanten Mineralen im Aquifer. Da diese Bedingung im Derugin Becken für Geothermometer, die auf Kalzium (Na-K-Ca, Mg-korrigierte Na-K-Ca) oder Siliziumdioxid (Quartz und Chaledon) basieren, aufgrund von Fällungs- oder -Lösungsreaktionen nicht gegeben ist, können solche Geothermometer nicht angewendet werden. Das auf Kalium basierende Geothermometer (Na-K) kann ebenfalls nicht angewendet werden, da aufgrund von Desorption- und Adsorptionsprozessen das Gleichgewicht zwischen Wasser und den beteiligten Mineralen gestört wird. Hier werden daher ausschließlich Geothermometer eingesetzt, welche sich auf Kationenverhältnisse von Magnesium und Lithium sowie Natrium und Lithium stützen.

**Mg-Li-Geothermometer.** Nach *Kharaka & Mariner [1989]* ist die Grundlage für die Anwendbarkeit des Mg-Li-Geothermometers, dass die Magnesiumkonzentration der Porenwässer im allgemeinen geringer ist als die im Meerwasser und mit zunehmender Temperatur abnimmt, während die Konzentration von Lithium mit zunehmender Temperatur zunimmt. Aufgrund gleicher Ionenradien substituieren sich  $Mg^{2+}$  und  $Li^{+}$  gegenseitig in Amphibolen, Pyroxenen, Glimmer und Tonmineralen. Dies hat zur Folge, dass das Mg/Li-Verhältnis ein sensibler Indikator für die Equilibrierungstemperatur darstellt. In Tabelle 5-5 ist die empirisch ermittelte Gleichung 5-4 für die Temperaturbestimmung mit Hilfe dieses Geothermometers aufgelistet. Sie gilt für Temperaturen zwischen 0 und 350°C.

**Na-Li-Geothermometer.** Nach *Kharaka & Mariner [1989]* basiert das Na-Li-Geothermometer auf der selben Grundlage wie das Mg-Li-Geothermometer, ist jedoch wegen seiner späteren Entwicklung nicht weit verbreitet. In Tabelle 5-5 ist die entsprechende Gleichung 5-5 nach *Fouillac & Michard [1981]* einzusehen.

**Tab. 5-5:** Gleichungen der empirisch ermittelten Geothermometer zur Berechnung der Equilibrierungstemperatur.

Geothermometer	Gleichung	Quelle
<b>Mg-Li</b>	$T = \frac{2200}{\log\left(\frac{\sqrt{Mg}}{Li} + 5,47\right)} - 273 \quad (^\circ\text{C}) \quad (5-4)$	<i>Kharaka &amp; Mariner</i> [1989]
<b>Na-Li</b>	$T = \frac{1590}{\log\left(\frac{Na}{Li}\right) + 0,779} - 273 \quad (^\circ\text{C}) \quad (5-5)$	<i>Fouillac &amp; Michard</i> [1981]

Eine Cl-Korrektur war für keine der Methoden notwendig, da bei den geringen Cl-Änderung von nur 4 % (Kapitel 4.1.1) kein Einfluss auf die ermittelten Temperaturen zu beobachten war. Die berechneten Equilibrierungstemperaturen der angewendeten Geothermometer sowie die aus diesen bestimmten Quelltiefen der Fluide sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst. Bei der Abschätzung der Quelltiefe des Fluides mit Hilfe der Methode handelt es sich um die maximale Quelltiefe, da von der vereinfachten Annahme ausgegangen wird, dass es sich um eine lokal begrenzte Quelle handelt. Zuflüsse durch andere im Sediment räumlich verteilte Quellen können mit dieser Methode nicht erschlossen werden.

**Tab. 5-6:** Auflistung der verwendeten Parameter und Ergebnisse bei der Anwendung von Geothermometern.

	Symbol & Einheit	Quelle	Werte für Geothermometer	
			Mg-Li	Na-Li
Methode				
Equilibrierungstemperatur	T / °C	Tab. 5-5	15	60
Bedingungen				
Geothermischer Gradient	T <sub>g</sub> / °C/km	Kapitel 2.4.1	30,6	30,6
Sedimentationsrate	Sed. <sub>Rate</sub> / cm/ka	Kapitel 4.2.1	11,4	11,4
Ergebnisse				
Quelltiefe	Höhe / km	T, T <sub>g</sub>	0,5	2
Dauer der Sedimentation	t↓ / Mio a	t↓ = Höhe/Sed. <sub>Rate</sub>	4,4	17,5

Der Vergleich der abgeschätzten Quelltiefen zeigt, dass sich aus der Berechnung über das Na-Li-Geothermometer eine deutlich größere Tiefe ergibt als über das Mg-Li-Geothermometer. Folgendes Argument spricht für die Annahme, dass die größere Tiefe die tatsächliche Quelltiefe widerspiegelt: bei einer Quelltiefe von etwa 2 km ergibt sich bei einer angenommenen durchschnittlichen Sedimentationsrate von 11,4 cm/ka eine Sedimentationsdauer von 17,5 Millionen Jahre (Miozän). Dieses Alter korreliert gut mit den Interpretationen der Sr-Isotopenverhältnisse der Baryte, aus denen ein Alter der Fluide zum Zeitpunkt der Barytausfällung von 15,6 bis 18,7 Millionen Jahren bestimmt werden konnte (Kapitel 5.6.2.2). Ein zusätzliches Argument für eine Quelltiefe von 2 km ist die Smektit-Illit-Umwandlung, die durch die  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Werte des Porenwassers beschrieben wird (Kapitel 5.5.1).

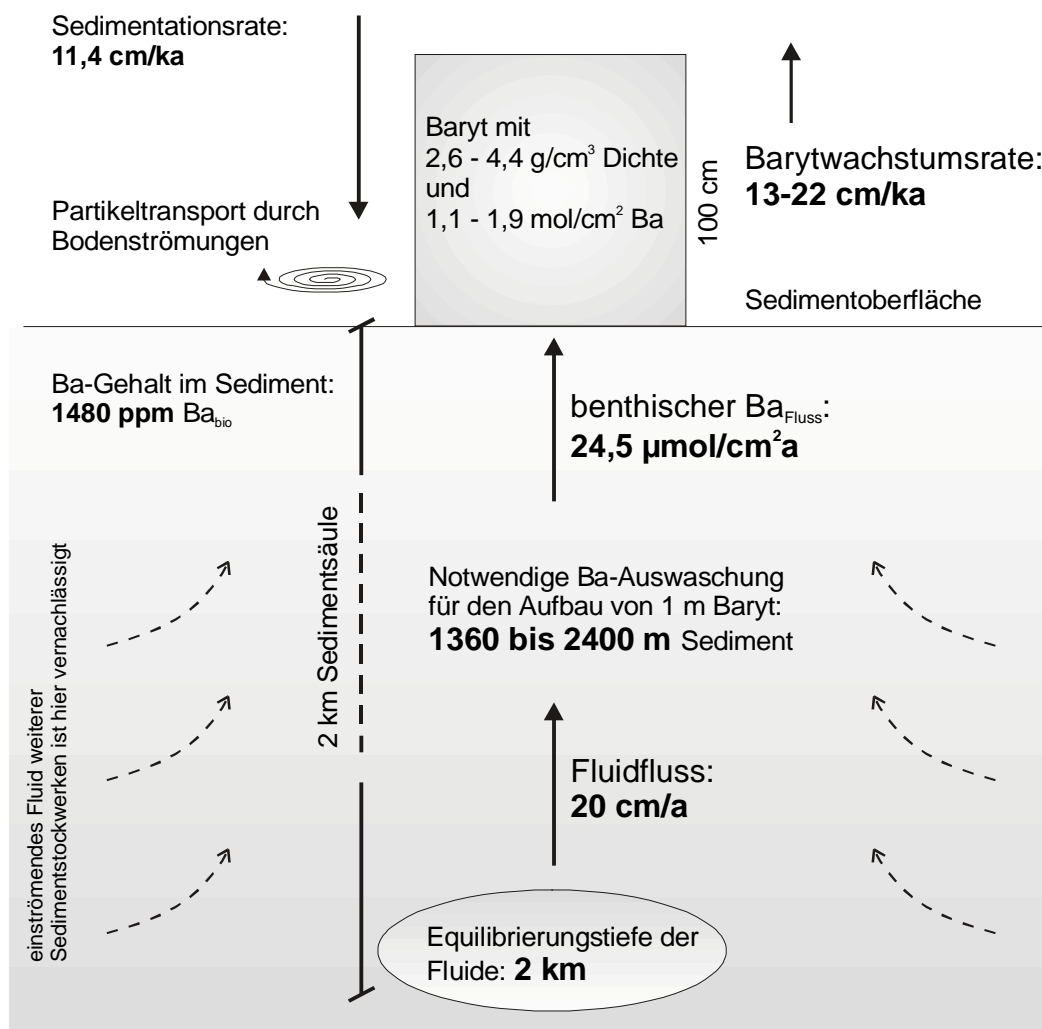
## 5.4 Bariumbilanzierung im Derugin Becken

Mittels der Diskussionen und der Ergebnisse aus den Kapiteln 5.2 und 5.3 kann eine Bilanzierung des Bariums im Derugin Becken vorgenommen werden, die in Abbildung 5-2 illustriert ist.

Anhand des benthischen Bariumflusses ist es möglich, die Wachstumsgeschwindigkeit der Barytpräzipitationen abzuschätzen. Die entsprechende Berechnung wird hier exemplarisch für eine 1-dimensionale Barytsäule von 1 m Höhe mit einer Dichte zwischen 2,6 und 4,4 g/cm<sup>3</sup> durchgeführt. Die Dichte ist abhängig von der Porosität, welche bei den Baryten des Derugin Beckens bis 40 Vol.-% betragen kann [Greinert et al., 2002]. Über die Dichte und das Molgewicht von Baryt lässt sich die Gesamtmenge von Baryt bzw. Barium in der fiktiven, 1 m hohen Barytsäule berechnen: sie schwankt, je nach Dichte des Baryts, zwischen 1,1 und 1,9 mol/cm<sup>2</sup>. Daraus ergibt sich bei einem benthischen Bariumfluss von 24,5  $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$  (Kapitel 5.2) eine Wachstumszeit für eine 1 m hohe Barytsäule zwischen 45 500 und 77 000 Jahren. Ein Vergleich der entsprechenden Wachstumsraten des Baryts (13 bis 22 cm/ka) mit der Sedimentationsrate (11,4 cm/ka, Kapitel 4.2) zeigt, dass diese deutlich unter der abgeschätzten Wachstumsrate von Baryt liegt. Aufgrund der Tatsache, dass die Barytfunde nahezu aus reinem BaSO<sub>4</sub> bestehen, kann ausgeschlossen werden, dass sedimentierende Partikel in die Baryte während der Präzipitation eingebaut werden. Dieses Verhalten könnte bei einer Sedimentationsrate, wie sie im Derugin Becken existiert, nur dadurch gewährleistet werden, dass entweder starke Bodenströmungen die Sedimentpartikel forttransportieren oder die tatsächliche Barytwachstumsrate weit über der hier abgeschätzten Rate liegt. Da die Baryte des Derugin Beckens im allgemeinen auf einem morphologischen Hügel präzipitieren (Kapitel 2.4.1), ist von einer starken Bodenströmung auszugehen. Des weiteren ist anzumerken, dass bei der Bestimmung der Wachstumsrate die vorgegebenen Minimalwerte für das modellierte Vent-Zentrum aus Kapitel 5.2 verwendet wurden (Fluidfluss von 20 cm/a und benthischer Ba-Fluss von 24,5  $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) und damit die tatsächliche Wachstumsrate der Barytpräzipitation im Derugin Becken wesentlich höher sein können.



Mit Hilfe des Bariumgehaltes, der im (trockenen) Sediment des nördlichen Derugin Beckens  $Ba_{bio} = 1480 \text{ ppm}$  beträgt [D. Nürnberg, persönliche Mitteilung], kann die Menge Sediment abgeschätzt werden, die notwendig ist, um eine 1-dimensionale Barytsäule von 1 m Höhe mit einer Menge Ba von  $1,1$  und  $1,9 \text{ mol/cm}^2$  zu bilden. Unter der Annahme eines konstanten  $Ba_{bio}$ -Gehaltes ist eine Sedimentsäule von etwa 1300 bis 2400 m notwendig, um durch Auslaugung die Menge an Barium zu erhalten, die erforderlich ist diese Barytsäule entstehen zu lassen. Die Größenordnung der erforderlichen Sedimentsäule von 1300 bis 2400 m liegt im plausiblen Bereich, da nach Kapitel 5.3 die Quelltiefe über die Geothermometrie auf etwa 2 km geschätzt werden kann.



**Abb. 5-2:** Schematische Darstellung des Barytwachstums im Derugin Becken mit einer Abschätzung der Wachstumsrate über die Barytdichte und dem benthischen Bariumfluss in die Wassersäule und die notwendige Menge an Sediment, die ausgelaugt werden muss, um den dargestellten Barytblock bilden zu können.

Anhand dieser Modellvorstellung kann zusätzlich abgeschätzt werden wie viel Fluid mit einer Konzentration von 2 mM Barium notwendig wäre (entsprechend der Konzentration im Porenwasser des Kerns SL32-2; Kapitel 4.1.1, Abb. 4-3), um die fiktive 1-dimensionale 1 m hohe Barytsäule mit 1,1 bis 1,9 mol/cm<sup>2</sup> Ba zu produzieren. Der resultierende Wert von 5,5 bis 9,5 km<sup>3</sup>/km<sup>2</sup> gibt eine Vorstellung der Gesamtmenge an benötigtem Porenwasser wieder, ohne eine genaue Zeitspanne zu berücksichtigen. Dieser Wert verdeutlicht aber, dass dieses abstrakte Konstrukt der 1-dimensionalen Wassersäule, hier keine Anwendung mehr findet, da eine Wassermenge von 5,5 bis 9,5 km<sup>3</sup>/km<sup>2</sup> nicht auf eine etwa 2 km lange Sedimentsäule projiziert werden kann. Es zeigt jedoch, dass ein sehr großes Einzugsgebiet existieren muss, aus dem über lateralem Transport mächtige Wassermassen mit einem hohen Bariumgehalt in das Quellgebiet stetig nachgeliefert wird.

## 5.5 Genese der Fluide

Anhand von stabilen Isotopenverteilungen, wie  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Werte der Porenwässer und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Methans im Porenwasser können Rückschlüsse auf die Genese der Fluide im Quellgebiet gezogen werden. Hierzu werden im folgendem Abschnitt die Isotopenverteilung speziell in den Porenwässern des Vent-beeinflussten Kerns SL32-2 betrachtet. Dabei zeigte sich:

- wahrscheinlich eine Entwässerung von Tonmineralen im Quellgebiet über eine Smektit-Illit-Umwandlung
- biogene Bildung von Methan im Quellgebiet
- kein Einfluss von Gashydrat

### 5.5.1 $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta\text{D}$ als Hinweis auf chemische Reaktionen im Quellgebiet

Das Verhalten der  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Werte im Porenwasser des Vent-beeinflussten Kerns SL32-2 kann durch das Zusammenspiel folgender Prozesse hervorgerufen worden sein: die Abgabe von Zwischenschichtwasser aus Tonmineralen, die Oxidation von Methan und der Abbau organischer Substanz.

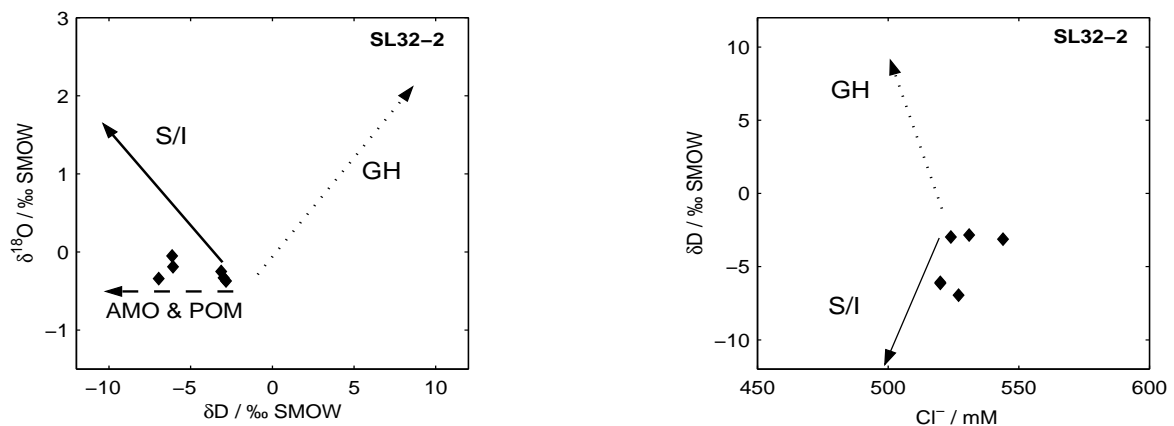
Die Daten dokumentieren unter anderem eine Entwässerung von Tonmineralen, die vornehmlich bei der Smektit(S)-Illit(I)-Umwandlung stattfindet [Kastner *et al.*, 1991; Sheppard & Gilg, 1992; Bechtel *et al.*, 1999; Brown *et al.*, 2001]. Abhängig von Druck und Temperatur geben Minerale strukturgebundenes Wasser in das Porenwasser ab. Es wird angenommen, dass die Umwandlung bei etwa 60°C und zunehmendem Druck beginnt und bei etwa 160°C abgeschlossen ist [Kastner *et al.*, 1991; Moore & Vrolijk, 1992]. Charakterisiert sind daraus resultierende Porenwässer durch

steigende  $\delta^{18}\text{O}$  und abnehmende  $\delta\text{D}$ -Werte während der Fluid-Sediment-Reaktion [Kastner *et al.*, 1991; Moore & Vrolijk, 1992], wie sie in Kern SL32-2 zwischen 300 und 400 cm Kerntiefe zu finden sind. Aus Kapitel 5.3 ergibt sich, die für diese Umwandlung notwendige Temperatur von etwa 60°C für das Quellgebiet in etwa 2 km Sedimenttiefe. Da nach Brown *et al.* [2001] die S/I-Umwandlung erst bei dieser Temperatur beginnt, kann zum einen die nur leichte Anreicherung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf  $-0,05\text{‰}$  und geringe Verarmung der  $\delta\text{D}$ -Werte auf  $-7\text{‰}$  auf einen leichten Einfluss der S/I-Umwandlung zurückgeführt werden und zum anderen kann das Ergebnis für die Bestimmung der Equilibrierungstemperatur (Kapitel 5.3) bestätigt werden, dass zusätzlich den Hinweis liefert, dass überhaupt eine S/I-Umwandlung in etwa 2 km Sedimenttiefe stattfindet. Magaritz & Gat [1981] postulieren über diesen Prozess anhand von Isotopenuntersuchungen an Porenwässern aus karbonatfreien Sedimenten im Vergleich deutlich schwerere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von  $+11,5$  bis  $+18,5\text{‰}$  SMOW und leichtere  $\delta\text{D}$ -Werten von  $-55$  bis  $-87\text{‰}$  SMOW. Eine weitere Bestätigung findet sich bei Suchecki & Land [1983], die Werte von  $+21$  bis  $+22\text{‰}$  SMOW für  $\delta^{18}\text{O}$  und kleiner als  $-60\text{‰}$  SMOW für  $\delta\text{D}$  angeben. Zwischenschichtwässer von Tonmineralen sind generell durch positive  $\delta^{18}\text{O}$  und negative  $\delta\text{D}$  charakterisiert, wobei während der Fluid-Sediment-Reaktion das Porenwasser oder Fluid eine Zunahme des  $\delta^{18}\text{O}$  und eine gleichzeitige Abnahme des  $\delta\text{D}$  erfährt [Kastner *et al.*, 1991].

Leichte  $\delta\text{D}$ -Werte deuten außerdem auf den Abbau partikulären organischen Materials (POM) hin [Shanks *et al.*, 1995], was jedoch im Untersuchungsgebiet nur untergeordnet eine Rolle spielt (Kapitel 4.1.3). Der Anstieg der Iodid- und Bromidkonzentrationen des Kerns SL32-2 mit zunehmender Sedimenttiefe (Kapitel 4.1.1, Abb. 4-2), ist auf den Einfluss der aufsteigenden Fluide zurückzuführen und können demnach nicht einen intensiven POM-Abbau [Martin *et al.*, 1993] bestätigen.

Ein weiterer Prozess, der zu leichteren  $\delta\text{D}$ -Werten führen kann, ist die anaerobe Methanoxidation [Colemann *et al.*, 1981; Sassen *et al.*, 1998], wobei die Auswirkung der anaeroben Methanoxidation auf die Abnahme der  $\delta\text{D}$ -Werte wesentlich größer wäre als hier beobachtet wurde. Coleman *et al.* [1981] und Sassen *et al.* [1998] postulieren  $\delta\text{D}$ -Werte von  $-100\text{‰}$  SMOW.

Eine Beteiligung einer Auflösung von Gashydrat kann aufgrund der Datenbasis ebenfalls ausgeschlossen werden. In Abbildung 4-3 sind die Einflüsse und der damit gekoppelte Trend einer (i) Gashydratauflösung (GH), einer (ii) S/I-Umwandlung, der (iii) anaeroben Methanoxidation (AMO) und des (iv) Abbaus von organischem Material (POM) auf die  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Werte sowie der Chloridkonzentrationen der Porenwässer aufgetragen. Hieraus wird ersichtlich, dass die Wässer durch eine Kombination der Prozesse der Tonmineralumwandlung (S/I) und der anaeroben Methanoxidation (AMO) im Quellgebiet beeinflusst worden sind und somit eine Auflösung von Gashydrat ausgeschlossen werden kann.



**Abb. 5-3:** Die Darstellung der  $\delta^{18}\text{O}$ - gegen die  $\delta\text{D}$ -Werte und der  $\delta\text{D}$ -Werte gegen die Chloridkonzentration zeigt den Trend der Effekte bei der Smektit/Illit-Umwandlung (S/I) und bei der Auflösung von Gashydrat (GH) sowie den Einfluss der anaeroben Methanoxidation (AMO) und dem Abbau von organischem Material (POM). Die dargestellten Daten des Vent-beeinflussten Kerns SL32-2 zeigen deutlich einen Ausschluss einer GH-Auflösung. Die Daten werden vornehmlich von einer S/I-Umwandlung und der anaeroben Methanoxidation beeinflusst.

### 5.5.2 $\delta^{13}\text{C}$ des Methans als Hinweis auf eine biogene Produktion

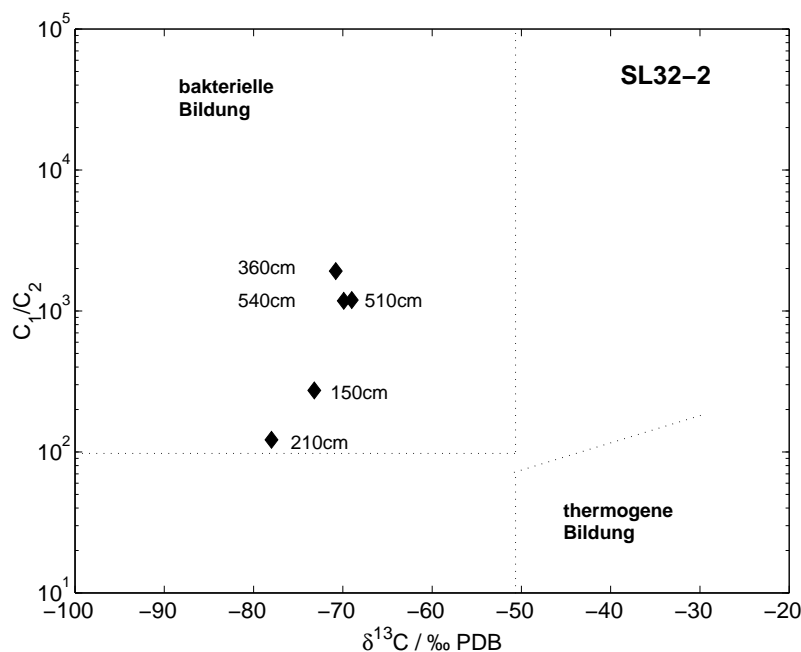
Die Quelle der Methanherkunft kann mit Hilfe des  $\delta^{13}\text{C}$ -Signals des Methans eingegrenzt werden. Da die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen  $-78$  und  $-66$  ‰ PDB liegen, handelt es sich offensichtlich vorwiegend um biogen gebildetes Methan [Whiticar, 1996].

Das Methan wird durch Methanogenese (mikrobielle Methanbildung im anoxischem Milieu) über die Reduktion von  $\text{CO}_2$  durch methanogene Bakterien gebildet [Whiticar, 1996]. Das  $\text{CO}_2$  und der für die  $\text{CO}_2$ -Reduktion benötigte elementare Wasserstoff gehen aus der organischen Substanz durch Fermentation hervor. Bei dem Prozess der Methanogenese werden von den methanogenen Bakterien bevorzugt die leichteren  $^{12}\text{C}$ -Isotope metabolisch umgesetzt, wodurch das residuale  $\text{CO}_2$  an  $^{13}\text{C}$  in einem quasi-geschlossenem System angereichert wird (Rayleigh-Fraktionierung). Nach Whiticar [1996] und Botz *et al.* [1996] beträgt die kinetisch bedingte Abreicherung von  $^{13}\text{C}$  im gebildetem Methan 50 bis 100 ‰ PDB. Dementsprechend wird bei weiterführender Methanogenese mehr schwereres  $^{13}\text{C}$  in die Methanstruktur eingebaut. Der Verlauf der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in Abbildung 4-6 mit zunehmender Sedimenttiefe zeigt jedoch einen konträren Verlauf: anstatt einer Verarmung ist eine Anreicherung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit zunehmender Tiefe zu beobachten. Anzunehmen ist, dass es sich hierbei um einen Artefakt bei der Beprobung handelt. Wie in Kapitel 4.1.1 bereits erwähnt wurde, kommt es während der Beprobung zu einer Entgasung des

leichtflüchtigen Methans. Hierbei ist anzunehmen, dass bei der Entgasung das leichtere  $^{12}\text{C}$  schneller entweicht und das residuale Methan an  $^{13}\text{C}$  angereichert wird (künstlich verursachte *Rayleigh*-Fraktionierung), was den kontinuierlichen Anstieg der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Vent-Station SL32-2 erklären würde.

Eine weitere Möglichkeit die Daten des Kerns SL32-2 zu evaluieren ist die Darstellung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in das nach *Bernard et al.* [1978] benannte Diagramm. Hierbei werden die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Methans gegen das Verhältnis von Methan ( $\text{C}_1$ ) zu den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen Ethan ( $\text{C}_2$ ) und Propan ( $\text{C}_3$ ) aufgetragen. In Abbildung 5-4 sind die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Station SL32-2 gegen das  $\text{C}_1/\text{C}_2$ -Verhältnis aufgetragen, da Ergebnisse für  $\text{C}_3$  nicht vorliegen, aber auch vernachlässigt werden können. Die  $\text{C}_1/\text{C}_2$ -Verhältnisse liegen in einem Bereich zwischen  $10^2$  und  $10^3$  und weisen auf eine bakteriell beeinflusste Bildung hin. Bei der bakteriell katalysierten Reaktion entsteht fast ausschließlich  $\text{CH}_4$  ( $\text{C}_1$ ) mit einem hohen  $\text{C}_1/\text{C}_2$ -Verhältnis ( $10^3$  bis  $10^5$ ). Ein Wert kleiner 100 gilt daher als Anzeichen für einen nur untergeordneten Einfluss bakterieller Methanbildung.

Thermogene Bildungsprozesse können ausgeschlossen werden, da  $\text{C}_1/\text{C}_2$ - bzw.  $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ -Molekularverhältnisse kleiner als 50, die charakteristisch für eine thermogene Bildung sind, nicht vorliegen [*Withicar*, 1996].



**Abb. 5-4:** „Natural gas interpretative („Bernard“) diagram“ nach *Bernad et al.* [1978] kombiniert die molekulare und die Isotopenkomposition für die Information der Herkunft von Gasen.  $\text{C}_1$  symbolisiert  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2$  symbolisiert  $\text{C}_2\text{H}_6$  (Ethan). Die Felder der bakteriellen und thermogenen Bildung sind grob abgegrenzt.

Eine Beteiligung von Gashydrat und dessen Auflösung kann hier ausgeschlossen werden. Das Auflösen von Gashydrat geht mit einer Abnahme der Chloridkonzentration als Artefakt während der Beprobung einher [Egeberg & Dickens, 1999; Hesse *et al.*, 2000]. Dieser Prozess ist mit einer Erhöhung der  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta\text{D}$  der verdünnten Porenwässer gekoppelt. Dies resultiert aus der Tatsache, dass schwerere O- und H-Isotope aus seiner Gitterstruktur entlassen werden [Greinert, 1998; Hesse *et al.*, 2000]. In Kapitel 5.5.1 wurde bereits diskutiert, dass im Porenwasser zwar eine Zunahme der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte stattfindet, jedoch bei einer gleichzeitigen Abnahme der  $\delta\text{D}$ -Werte, was gegen eine Beteiligung von Gashydrat spricht. Die Wasserfreisetzung als Folge der Auflösung von Gashydrat würde dabei zu einer Verdünnung der Chloridkonzentration führen.

## 5.6 Genese der Baryte

Isotopensysteme sowie deren Kombinationen können dazu genutzt werden, Quellen verschiedener Komponenten zu bestimmen und deren geochemischen Prozesse zu rekonstruieren. In diesem Sinne werden  $\delta^{34}\text{S}$ -,  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse von Porenwässern und Baryten aus dem Derugin Becken diskutiert. Insbesondere konnte dabei gezeigt werden:

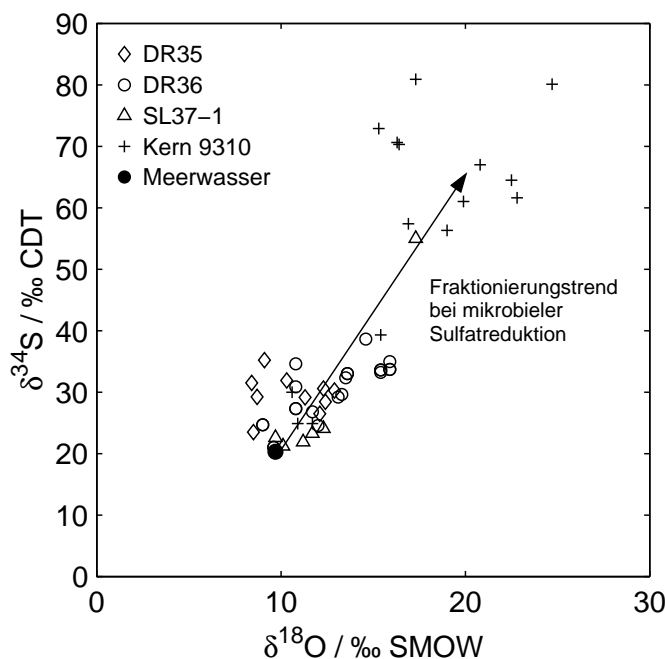
- im Sediment und an der Grenzschicht Sediment-Meerwasser präzipitierte Baryte sind isotopisch eindeutig gekennzeichnet
- das Fluidmilieu und die Fluidaktivität im Derugin Becken verhalten sich episodisch
- die Fluide stammen aus dem Miozän

### 5.6.1 Sulfatquelle der Baryte

Zur Eingrenzung der Sulfatquelle der massiven Barytpräzipitate wurden Schwefel- und Sauerstoffisotopenuntersuchungen an den Barytproben der Dredgen DR35 und DR36 durchgeführt (Kapitel 4.3.3). Zur weiteren Diskussion werden außerdem Isotopenergebnisse der Baryte der Sedimentkerne SL37-1 [Greinert *et al.*, 2002] und 9310 [Derkachev *et al.*, 2000] berücksichtigt. Sämtliche Isotopenergebnisse sowie der Wert für Meerwassersulfat nach Claypool *et al.* [1980] sind in Abbildung 5-5 dargestellt.

Da die Sulfatisotopenwerte der Baryte (DR35 und DR36) sehr nahe am Wert für Meerwassersulfat liegen, kann darauf geschlossen werden, dass die Sulfatquelle für die Barytpräzipitation im

wesentlichen aus Meerwassersulfat besteht. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da die untersuchten Baryte an der Grenzschicht Sediment-Meerwasser präzipitierten. Das gleiche gilt für die Baryte des Kerns SL37-1, welcher der Lithologie nach hauptsächlich aus Schutt solcher Baryte aufgebaut ist (Kapitel 4.2.1). Hingegen weisen die, im Sediment gewachsenen Baryte des Kerns 9310 auffällig hohe Isotopenwerte auf, was neben nicht-fraktioniertem Meerwassersulfat mit fraktioniertem Meerwassersulfat auf einen weiteren Einfluss schließen lässt.



**Abb. 5-5:**  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ - und  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte von Barytpräzipitaten (DR35; DR36 und SL37-1), authigenen Baryten (9310) und des global gemittelten Meerwassersulfats. Ausgehend vom aktuellen Meerwasserwert für Sulfat führt die mikrobielle Sulfatreduktion zu einer Anreicherung von  $^{34}\text{S}$  und  $^{18}\text{O}$ , wobei die resultierende Erhöhung des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Wert viermal höher ist als die Erhöhung des  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werts [Claypool *et al.*, 1980; Fritz *et al.*, 1989].

Ein wichtiger Mechanismus, der die Isotopenzusammensetzung von Sulfat im marinen Milieu beeinflusst, ist die mikrobielle Fraktionierung während der Sulfataufnahme von Organismen. Bei diesem Prozess werden bevorzugt die leichteren  $^{32}\text{S}$ - und  $^{16}\text{O}$ -Isotope konsumiert und das residuale Sulfat in einem der Rayleigh-Fraktionierung ähnlichen Prozess an  $^{34}\text{S}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Isotopen angereichert [Goldhaber & Kaplan, 1980; Hoefs, 1987]. In Abbildung 5-5 ist ein Trend der Isotopendaten der Baryte DR35, DR36 und SL37-1 zu schwereren Werten zu beobachten, der auf einen geringen Einbau von mikrobiell reduziertem Porenwasser- bzw. Meerwasser-Sulfat in die Baryte schließen lässt. Die  $\delta^{34}\text{S}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopendaten der authigenen Baryte des Kerns 9310 zeigen indessen mikrobiell hochfraktioniertes residuales Sulfat, das auf einen Einbau von vorwiegend mikrobiell reduziertem Porenwasser-Sulfat hinweist.

Zusammenfassend folgt hieraus, dass die Isotopendaten eine Mischung aus normalem Meerwassersulfat und reduziertem Porenwassersulfat darstellen [Greinert *et al.*, 2002]. Durch den unterschiedlich starken Einfluss dieser beiden Sulfatquellen kann anhand von Isotopenuntersuchungen zwischen an der Grenzschicht Sediment-Meerwasser präzipitierten Baryten von im Sediment präzipitierten Baryten unterschieden werden.

## 5.6.2 Strontiumisotopie der Baryte und Fluide

Strontium gilt aufgrund seiner langen Verweildauer von 2 bis 3 Millionen Jahre im Meerwasser als eines der wichtigsten Spurenelemente in den Weltmeeren. Die globale homogene Verteilung dieses Kations spiegelt sich sowohl in der Konzentration als auch im  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnis wider. Das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnis veränderte sich im Laufe der Erdgeschichte aufgrund klimatischer Schwankungen, wechselnder tektonischer und hydrothormaler Aktivität [Brass, 1976; Elderfield & Gieskes, 1982; Raymo *et al.*, 1988; Hodell *et al.*, 1989; Richter *et al.*, 1992].

### 5.6.2.1 Strontium der Porenwässer als Hinweis auf die Fluidherkunft

Das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis im Porenwasser des Kerns SL32-2 ist ausgehend vom heutigen Meerwasserwert [ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ : 0,709175; Paytan *et al.*, 1993] durch eine starke Abnahme mit zunehmender Tiefe charakterisiert (Abb. 4-8), während gleichzeitig eine Zunahme der Sr-Konzentration im Porenwasser beobachten werden kann (Abb. 4-3). Dieses Verhalten der Strontiumisotopie und -konzentration im Porenwasser stimmt überein mit entsprechenden Daten weiterer Vent-beeinflusster Systeme [z.B. Kastner *et al.*, 1990]. Da über das Transport-Reaktions-Modell (Kapitel 5.2) nachgewiesen wurde, dass Strontiumlösungs und -Fällungsreaktionen im Porenwasser des Kerns SL32-2 stattfinden, kann eine Spezifizierung der Strontiumquellen über die sonst übliche Auswertung der Darstellung der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse gegen die Inverse der Strontiumkonzentration nicht vorgenommen werden.

Als mögliche Quellen des Strontiums der Fluide können betrachtet werden:

- heutiges Meerwasser mit einem  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis von 0,709175 [Paytan *et al.*, 1993]
- älteres Meerwasser mit  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis < 0,709175
- Aschelagen mit  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis < 0,709175 [z.B. Elderfield & Gieskes, 1982; Elderfield *et al.*, 1990]
- weitere unbekannte Quellen aus Wasser/Gestein bzw. Sediment-Reaktionen

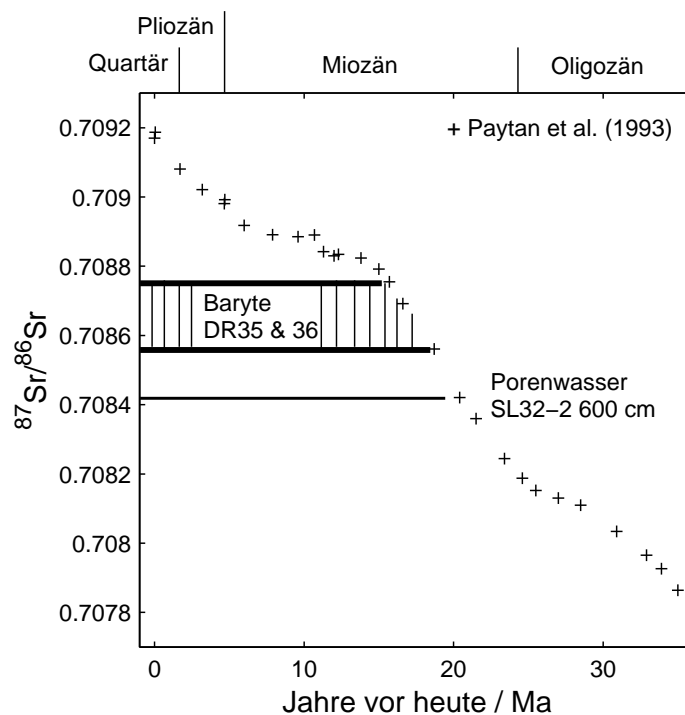
Nicht zu vernachlässigen ist bei der Strontiumisotopie der Porenwässer, wie bereits erwähnt, der Einfluss der Reaktionen bei dem Sr-Einbau während der Barytfällung sowie die Sr-Freisetzung bei der Barytauflösung (Kapitel 4.1.3 & 5.2).

### 5.6.2.2 Strontium der Baryte und Porenwässer als Hinweis auf das Fluidalter

Da nach Goldberg *et al.* [1969] keine Sr-Fraktionierung bei der Kristallisation auftritt und dementsprechend das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnis dem der Lösung zum Zeitpunkt der Ausfällung



entspricht, können barytische Mineralphasen als Zeugen dieser Veränderungen verwendet werden. Des weiteren entsprechen im allgemeinen die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse von rezenten bis subrezentem barytischen Präzipitaten, bei einer vorwiegend durch bodennahes Porenwasser beeinflussten Bildung, dem Sr-Verhältnis des heutigen Meerwassers [0,709175, *Paytan et al.*, 1993].



**Abb. 5-6:** Sr-Variationen des Meerwassers der letzten 36 Millionen Jahre nach *Paytan et al.* [1993] sowie gekennzeichnete Bereiche der Sr-Analysen der Baryte DR35-4 und DR36-5 und des Porenwassers des Kerns SL32-2 an der Kernbasis (600 cm).

Mit Hilfe des in Abbildung 5-6 dargestellten Diagramms nach *Paytan et al.* [1993] lässt sich, unter der Voraussetzung, dass das Strontium nach der Präzipitation nicht durch zusätzliche Prozesse alteriert wurde, das Alter der Fluide zum Zeitpunkt der Barytpräzipitation über die Bestimmung der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse der Baryte datieren. Auf diese Weise lässt sich ein Maximalalter der Lösung zum Zeitpunkt der Ausfällung der Baryte DR35-4 und DR36-5 von 15,6 bis 18,7 Millionen Jahren abschätzen, wobei hier der Einfluss der Strontiumlösungs- und -Fällungsreaktionen auf das Porenwasser bewusst vernachlässigt wird. Entsprechend ergibt sich für die Strontiumdaten im Porenwasser des Kerns SL32-2 bei 600 cm Sedimenttiefe, ein Alter von 20,4 Millionen Jahren.

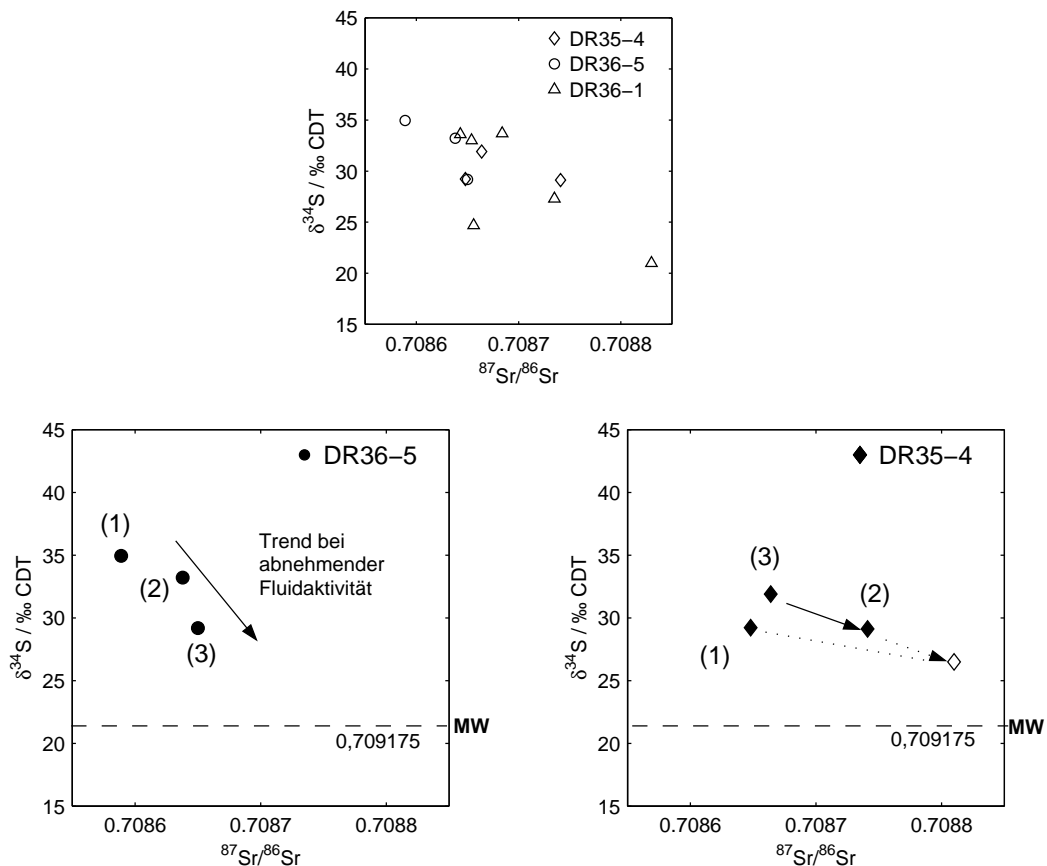
**Strontiumquelle für die Baryte.** Bei der Präzipitation der Baryte im Derugin Becken werden zu unbekannten Teilen Strontium aus dem Meerwasser mit einem  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis von 0,709175 [*Paytan et al.*, 1993] und aus dem Fluid mit (Kapitel 5.6.2.1) unbekanntem aber niedrigerem  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis als 0,708474 (Porenwasser des Kerns bei 600 cm Sedimenttiefe) in das  $\text{BaSO}_4$ -Gitter eingebaut.

Ein Vergleich der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  -Isotopenverhältnisse mit anderer Barytenvorkommen in Assoziation mit Cold Vents zeigt im allgemeinen, dass diese weit streuen. So wurden bei den Barytvorkommen der Peruanischen Subduktionszone sehr hohe  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  -Isotopenverhältnisse gemessen [Aquilina *et al.*, 1997], die bei Verhältnissen von 0,71 liegen und als Folge von Reaktionen der Fluide mit kontinentaler Kruste interpretiert werden können. Strontiumisotope der Barytkrusten aus dem Kalifornischem Randgebiet *Monterey Bay* hingegen besitzen niedrige radiogene Verhältnisse, welche zwischen 0,7081 und 0,70824 liegen [Nähr *et al.*, 2000]. Diese werden als Folge der Alteration von Plagioklasen und anschließender Reaktion mit dem Fluid gedeutet.

### 5.6.2.3 Strontium der Baryte als Hinweis auf Änderungen des Fluidmilieus

Die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse der Baryte lassen in Verbindung mit den  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten der Baryte, Aussagen über die Kontinuität des Fluidverhaltens und des Fluidmilieus zu [Nähr *et al.*, 2000]. In diesem Sinne sind in Abbildung 5-7 die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse und  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für verschiedene Unterproben innerhalb von zwei ausgewählten Barythandstücken (DR35-4, DR36-5) dargestellt. Die genauen Positionen der Unterproben sind in Abbildung 4-24 dargestellt. Die Nummerierung (1) bis (3) der Unterproben der Handstücke DR35-4 und DR36-5 beschreiben zeitlich aufeinander folgende Wachstumsstadien, wobei unklar ist, ob die Nummerierung mit oder entgegen der Wachstumsrichtung verläuft.

Wie bereits in Kapitel 5.6.1 und 5.6.2.1 beschrieben, wurden während der Barytpräzipitation Strontium und Sulfat zu unterschiedlichen Teilen aus dem Meerwasser und aus dem Fluid in das  $\text{BaSO}_4$ -Gitter eingebaut. Des weiteren ist aus diesen Kapiteln bekannt, dass das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des Fluids kleiner als das des Meerwassers ist ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Fluid}} < ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{MW}}$ ) und das  $\delta^{34}\text{S}$  des Fluids größer als das des Meerwassers ist ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{Fluid}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{MW}}$ ). Der Meerwasserwert für beide Komponenten ist mit  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{MW}} = 0,709175$  und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{MW}} = +21 \text{ ‰ CDT}$  bekannt. Daraus folgt, dass je größer der Fluideinfluss während der Barytpräzipitation war desto kleiner ist das in den Baryten gemessene  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis bzw. desto größer der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert.



**Abb. 5-7:**  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse und  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der Baryte DR35-4, DR36-1 und DR36-5. Der Pfeil geht in Richtung abnehmender Fluidaktivität bzw. Fluideinbau in das  $\text{BaSO}_4$ -Gitter. Der für beide Komponenten bekannte Meerwasserwert (MW) ist durch die gestrichelte Linie symbolisiert ( $\delta^{34}\text{S} = +21 \text{ ‰}$ ) und eingetragen ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,709175$ ). Probe DR36-5 spiegelt ein Wachstum mit kontinuierlich veränderter Fluidaktivität wider, während Probe DR35-4 einen Wechsel der Fluidaktivität während der Präzipitation anzeigt. Die Lage der Unterproben 1-3 der Baryte DR35-4 und DR36-5 können in Abbildung 4-24 nachgesehen werden.

**DR36-5.** Mit gleichzeitiger Abnahme der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte ist ein Anstieg der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse in der Reihenfolge der Unterproben (1) bis (3) zu beobachten. Diese Ergebnisse weisen auf eine Veränderung des Mischungsverhältnisses von Meerwasser- und Fluidanteil während der Barytpräzipitation und damit auf eine kontinuierliche Zu- bzw. Abnahme der Fluidaktivität hin.

**DR35-4.** Der Trend der  $\delta^{34}\text{S}$ - und  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte der Probe DR35-4 verläuft von der Unterprobe (3) zu (2) analog dem Trend der Probe DR36-5. Diesem Trend folgend, wäre für Unterprobe (1) ein niedrigerer  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert und ein höheres  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis zu erwarten (ungefülltes Symbol in Abb. 5-6). Entgegen der Erwartung zeigt Unterprobe (1) aber eine Abnahme des  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses und einen unveränderten  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert. Dieses Verhalten könnte auf eine abrupte Änderung der Fluidaktivität zurückzuführen sein, die demnach ein episodischen Vorgang darstellt.

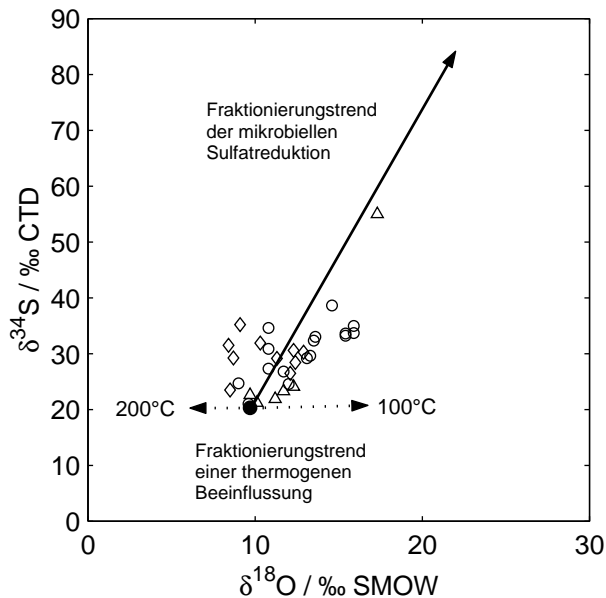
## 5.7 Indizien für Cold Vents im Derugin Becken

Die ersten Barytfunde im Derugin Becken wurden von *Astakhova* [1993, 1997] als hydrothermale Bildungen interpretiert, ohne gezielte Untersuchungen durchgeführt zu haben. Aus den hier vorgestellten Daten geht jedoch hervor, dass die Barytbildungen eindeutig als Cold-Vent-Vorkommen identifiziert werden können.

Bereits die **Mineralzusammensetzung** der Barytpräzipitate im Derugin Becken spricht für ihre Herkunft aus einem Cold Vent-Gebiet und damit gegen eine hydrothermale Bildung. So bestehen die Präzipitate überwiegend aus reinem BaSO<sub>4</sub> (ca. 95 %), was für hydrothermale Vorkommen sehr untypisch wäre [*Reyes et al.*, 1995]. Ebenfalls die Assoziation von geringen Anteilen an Karbonat im Untersuchungsgebiet spricht eindeutig für ein Cold Vent-Gebiet [*Greinert et al.*, 2002], da Karbonat aufgrund der beteiligten Komponenten an Heißen Quellen nicht vorkommen kann. Ein zusätzliches Argument gegen das Vorhandensein Heißer Quellen ist die Abwesenheit von Tonmineralassoziationen aus Nontronit, Fe-Smektit und Mn-Oxid-Todorokit in den Sedimenten, die charakteristisch für Heißen Quellen sind [*Humphris et al.*, 1995].

Chemische Analysen der Barytpräzipitate, allen voran die der **Isotopenuntersuchungen**, zeigen weitere Indizien für die Existenz von Cold Vents im Derugin Becken. Da das **Sulfat** der Baryte (Kapitel 5.6.1) aufgrund seiner langsamen Equilibrierung nicht im isotopischen Gleichgewicht mit dem H<sub>2</sub>O des Meeres steht, bewirkt eine thermische Equilibrierung unterhalb von 180°C eine Veränderung der O-Isotope im Sulfat bis zu +10 ‰ SMOW [*Lloyd*, 1967 & 1968]. Diese ist zwar vergleichbar mit der Isotopenveränderung der mikrobiellen Sauerstoff-Fraktionierung, kann aber durch zusätzliche Analyse der Sulfatisotopie hiervon abgegrenzt werden [*Mizutani & Rafter*, 1973]. Die Analyse von  $\delta^{34}\text{S}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Vent-beeinflussten Sulfatpräzipitaten liefert somit zusätzliche Hinweise auf das diagenetische Milieu. Die Ergebnisse der gedregten Barytproben (Abb. 5-8) liegen entlang einer Linie mit einem  $\delta^{34}\text{S}/\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis von 2,1, welches auch an Barytproben von Cold Vents im Golf von Mexiko [*Aharon & Fu*, 2000] gefunden wurde. Hypothetisch riefte eine thermische Gleichgewichtseinstellung zwischen 100 und 200°C [*Lloyd*, 1968] eine ähnliche Änderung des O-Isotopensignals der gedregten Barytproben hervor bevor Sulfat in das Barytgitter eingebaut würde, kann aber nicht gleichzeitig die signifikante Erhöhung der S-Isotopie erklären. Die Erhöhung der S-Isotopie sowie auch der O-Isotopie ist ausschließlich, wie in Kapitel 5.6.1 bereits ausführlich diskutiert, auf mikrobielle Sulfatreduktion zurückzuführen. Verdeutlicht wird dies in Abbildung 5-8, in welcher der Trend der mikrobiellen Sulfatreduktion und der thermogenen Beeinflussung dargestellt ist. Die mikrobielle Sulfatreduktion führt zu einem Anstieg der  $\delta^{34}\text{S}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, während eine thermogene Beeinflussung zunächst zu einem

Anstieg und über einer Temperatur von 180°C zu einer Abnahme der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte führt ohne einen Einfluss auf die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zu haben.



**Abb. 5-8:** In Anlehnung an Abbildung 5-3 ist ausgehend vom Meerwasserwert (gefüllter Kreis) der Trend der mikrobiellen Sulfatreduktion und der thermogenen Beeinflussung von Sulfat dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass eine thermogene Beeinflussung ausschließlich den  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Sulfats, je nach Temperatur, in beide Richtungen verändert, aber keinen Einfluss auf die Schwefelisotopie des Sulfats besitzt.

Wie bereits in Kapitel 5.5.2 dargestellt weisen die leichten  **$\delta^{13}\text{C}$ -Werte** des **Methans** mit  $-78$  bis  $-66$  ‰ PDB auf eine biogene Produktion des Methans hin [Withicar, 1996]. Im Falle einer hydrothermalen Aktivität wären  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte um  $-20$  bis  $-50$  ‰ PDB zu erwarten [Withicar, 1996]. Dies spiegelt sich auch in den negativen  **$\delta^{13}\text{C}$ -Werten** der mikritischen **Karbonate** wider, die untergeordnet neben den Baryten des Derugin Beckens auftreten [Greinert et al., 2002]. Deren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von  $> -43,5$  ‰ PDB indizieren ebenfalls Methan als die Hauptquelle für die Karbonatpräzipitation.

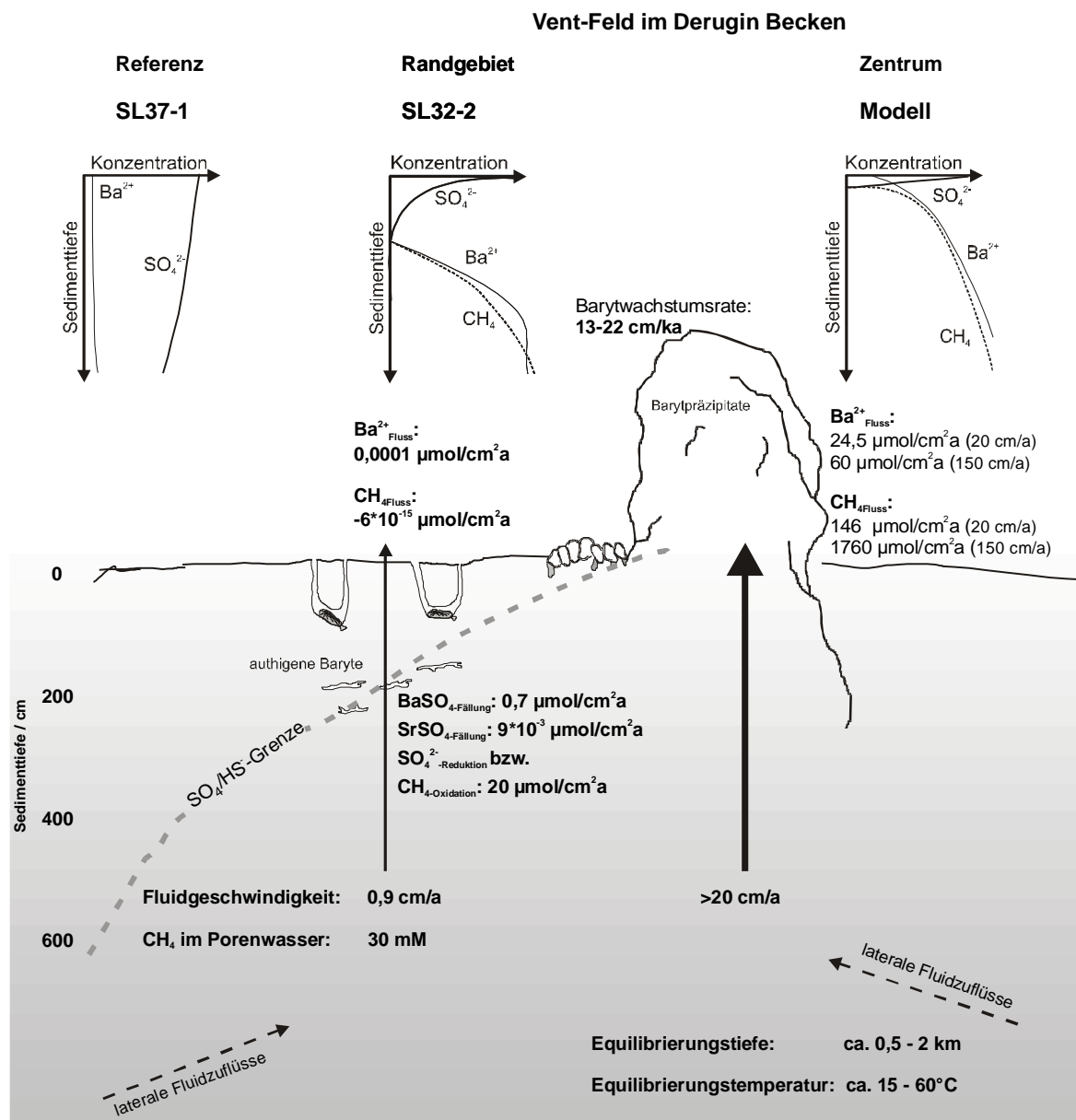
Untersuchungen der  **$^{226}\text{Ra}$ -Aktivitäten** von Baryten in Assoziation mit Cold Vents haben ergeben, dass diese mit ca. 400 dpm/g [Newell et al., 2000] weit unter dem Wert für hydrothermale Vorkommen liegen, wie z.B. die der Baryte des Juan de Fuca Rückens [Reyes et al., 1995], die eine durchschnittliche  $^{226}\text{Ra}$ -Aktivität von 2200 dpm/g aufweisen. Die  $^{226}\text{Ra}$ -Aktivitäten der Baryte im Derugin Becken variieren zwischen 9 und 22 dpm/g und sind damit deutlich niedriger (Kapitel 4.3.3.2). Inwieweit die  $^{226}\text{Ra}$ -Aktivität der Baryte ein Indikator für die Unterscheidung zwischen Cold und Hot Vents ist, muss durch weitere Untersuchungen noch bestätigt werden.

## 6 Schlussfolgerung

Untersucht wurde eines der mächtigsten marinen Barytvorkommen in Assoziation mit Cold Vents. Es befindet sich im Derugin Becken, einer 1500–1800 m tiefen Depression im zentralen Teil des Ochotskischen Meeres. Anhand von Sedimentkernen, Porenwässern und Barytpräzipitaten wurden die von *Torres et al.* [1996] beschriebenen Prozesse der Barytausfällung an Cold Vents verifiziert und konnten erstmals quantifiziert werden. Abbildung 6-1 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und eine Vorstellung des Geschehens der Barytpräzipitation im Derugin Becken wider. Demnach steigen die Fluide, mit einer Equilibrierungstemperatur von 15 bis 60°C aus einer maximalen Quelltiefe von 2 km auf (Na-Li- und Mg-Li-Geothermometer). Hierbei werden die Fluide aus einem mächtigen Einzugsgebiet über lateralen Transport in die Vent-Region nachgeliefert. Das Alter der Fluide zum Zeitpunkt der Präzipitation kann auf das Miozän datiert werden ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) und entspricht damit auch dem Alter der Sedimente in 2 km Tiefe. Die Dauer und die Intensität des Fluidflusses im Derugin Becken erfolgt dabei episodisch und kann zudem lokal stark variieren ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  und Modellauswertung). Im Randgebiet (SL32-2) des aktiven Vent-Feldes erfolgt der Fluidaufstieg mit einer Geschwindigkeit von 0,09 cm/a auf (Modell). Wobei eine Barytausfällung in einer Sedimenttiefe von 217 cm mit einer Rate von  $0,7 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1} \text{BaSO}_4$  und einem  $\text{SrSO}_4$ -Anteil von  $9 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$  stattfindet. Die anaerobe Methanoxidation und die Sulfatreduktion erfolgt mit einer Rate von  $20 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ . Der benthische Fluidfluss erfolgt mit  $0,0001 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1} \text{Ba}^{2+}$  und  $-6 \cdot 10^{-15} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1} \text{CH}_4$ . Über die Analyse der geochemischen Daten des Randbereichs kann zudem indirekt das Fluidmilieu des aktiven Zentrums abgeschätzt werden. So ist davon auszugehen, dass die Mindestaufstiegsgeschwindigkeit der Fluide im aktiven Vent-Zentrum 20 cm/a und der benthische Bariumfluss  $24,5 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$  beträgt. Beim Austreten der Ba-reichen Fluide aus dem Sediment und dem Zusammentreffen mit, z. T. bakteriell reduziertem ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ), Meerwassersulfat kommt es zur Präzipitation der Baryte mit einer Wachstumsrate von mindestens 13 bis 22 cm/ka.

**Ausblick.** Mit dieser Arbeit konnte somit ein wesentlicher Beitrag zum Verständnis der Mechanismen der Barytbildung im Derugin Becken geleistet werden. Hieraus ergeben sich weitere offene Fragen, deren Antworten den momentanen Wissensstand um ein Zusätzliches erweitern würden. Hierzu zählt die Spezifizierung des Bariumflusses in der Wassersäule und des Bariumgehaltes im Sediment speziell im Gebiet der Barytvorkommen, um eine vollständige Bariumbilanzierung für das Derugin Becken aufstellen zu können. Dazu gehört auch die Erfassung des Einzugsgebietes, aus dem die Fluide über einen lateralen Transport in das Quellgebiet geliefert werden. Von sehr großer Bedeutung ist die Einführung einer Zeitskala (Datierung der Baryte), um die Dauer des Fluidgeschehens und somit das Ausmaß des Stofftransports genauer bestimmen zu können. Die im Rahmen dieser Arbeit etablierte Methode für die massenspektrometrische Bestimmung von  $^{226}\text{Ra}$  der Baryte ermöglicht hierbei in Zukunft eine hochauflösende Bestimmung der Barytwachstumsrate bzw. des Barytalters. Des Weiteren wäre die

Ermittlung eines mittleren Gradienten der Fluidgeschwindigkeiten im Vent-Gebiet von großem Interesse, der über die Kombination weiterer gemessener und modellierter Tiefenkonzentrationenprofile der bedeutenden Komponenten ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ ) in verschiedenen und genau bestimmten Entfernungen vom aktiven Fluid-Zentrum bestimmt werden könnte. Außerdem sollten die Strontiumendglieder der Fluide sowie das Radium in den Baryten, Fluiden und im Meerwasser des Derugin Beckens genauer untersucht werden, um die Zusammensetzung und die beteiligten Prozesse der Fluide genauer bestimmen zu können.



**Abb. 6-1:** Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse zum Verständnis des Vent-Geschehens im Derugin Becken.

## *7 Literaturverzeichnis*

**Aharon, P.**; Roberts, H.H. & Snelling, R. (1992): Submarine venting of brines in the Gulf of Mexico: Observations and geochemistry. *Geology*, 20, 483–486.

**Aharon, P.** (1994): Geology and biology of modern and ancient submarine hydrocarbon seeps and vents: An introduction. *Geo-Marine Letters*, 14, 69–73.

**Aharon, P.** & Fu, B. (2000): Microbial sulfate reduction and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deep water of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 233–246.

**Appelo, C.A.J.** & Postma, D. (1992): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema, Rotterdam, pp. 536.

**Aquilina, L.**; Dia, A.N.; Boulègue, J.; Bourgois, J. & Foulliac, A.M. (1997): Massive barite deposits in the convergent margin off Peru: Implications for fluid circulation within subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 1233–1245.

**Astakhova, N.V.** (1993): Hydrothermal Barite in the Okhotsk Sea. *Resource Geology Special Issue*, 17, 169–172.

**Astakhova, N.V.** (1997): Barite mineralization in sediments of the West Pacific marginal seas. *Geology Pacific Ocean*, 13, 955–955.

**Bangs, N.L.**; Sawyer, D.S. & Golovchenko, X. (1993): Free gas at the base of the gas hydrate zone in the vicinity of the Chile triple junction. *Geology*, 21, 905–908.

**Bechtel, A.**; Savin, S.M. & Hoernes, S. (1999): Oxygen and hydrogen isotopic composition of clay minerals of the Baloul Formation in the region of the Bou Grine zinc-lead ore deposit (Tunisia): evidence for fluid-rock interaction in the vicinity of salt dome cap rock. *Chemical Geology*, 156, 191–207.

**Bernard B.B.**; Brooks, J.M. & Sackett, W.M. (1978): Light hydro-carbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. *Journal of Geophysical Research*, 83, 4053–4061.

**Berner R.A.** (1980): *Early Diagenetic - A Theoretical Approach*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, pp. 241.

**Biebow, N.** & Hütten, E. (1999): Cruise Reports: KOMEX I and II (RV Gargarinsky; RV Lavrentyev). GEOMAR Report Nr. 82, pp. 270.

**Biebow, N.**; Lüdmann, T.; Karp, B. & Kulinich, R. (1999): Cruise Reports: KOMEX III and IV (RV Gargarinsky; RV Gelovany). GEOMAR Report Nr. 89, pp. 296

**Bishop, J.K.B.** (1988): The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. *Nature*, 332, 341–343.



- Boetius**, A.; Ravensschlag, K.; Schubert, C.J.; Rickert, D.; Widdel, F.; Gieske, A.; Amann, R.; Jørgensen, B.B.; Witte, U. & Pfannkuche, O. (2000): A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 407, 623–626.
- Borgorov**, V.G. (1974): *Plankton of the World Oceans*. Moscow, Nauka, pp. 320 (auf russisch).
- Botz**, R.; Pokojeski, H. D.; Schmitt, M. & Thomm, M. (1996): Carbon isotope fractionation during bacterial methanogenesis by CO<sub>2</sub> reduction. *Organic Geochemistry*, 25, 255–262.
- Boudreau**, B.P. (1997): *Diagenetic Models and Their Implementation: Modelling Transport and Reactions in Aquatic Sediments*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 414.
- Brass**, G.W. (1976): The variation of the marine <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratio during Phanerozoic time interpretation using a flux model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 721–730.
- Broerse**, A.T.C.; Ziveri, P.; & Hanjo, S. (2000): Coccolithophore (-CaCO<sub>3</sub>) flux in the Sea of Okhotsk: seasonality, settling and alteration processes. *Marine Micropaleontology*, 39, 179–200.
- Brown**, K.M.; Saffer, D.M. & Bekins, B.A. (2001): Smectite diagenesis, pore water freshening, and fluid flow at the toe in the Nankai wedge. *Earth and Planetary Letters*, 194, 97–109.
- Childress**, J.J. & Fisher, C.R. (1992): The biology of hydrothermal vent animals: Physiology, biochemistry, and autotrophic symbioses. *Oceanography and Marine Biology: an Annual Review*, 30, 337–441.
- Claypool**, G.E. & Kaplan, I.R. (1974): The Origin and Distribution of Methane in Marine Sediments. In: Kaplan, I.R. (Ed.): *Natural Gases in Marine Sediments*. Plenum Press. New York and London. 99–139.
- Claypool**, G.E.; Holser, W.T.; Kaplan, I.R.; Sakai, H. & Zak, R. (1980): The age curve of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28, 199–260.
- Cochran**, J.K. (1992): The oceanic chemistry of the Uranium- and Thorium-Series Nuklides. In: Ivanovitsch, M. & Harmon, R.S. (Eds.): *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth. Marine and Environmental Sciences*. Clarendon Press, Oxford, 334–395.
- Colemann**, D.D.; Risatti, J.B. & Schoell, M. (1981): Fractionations of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 1033–1037.
- Corliss**, J.B.; Dymond, J.; Gordon, L.I.; Edmond, J.M.; v. Herzen, R.P.; Ballard, R.D.; Green, K.; Williams, D.; Blainbridge, A.; Crane, K. & v. Andel, T.H. (1979): Submarine thermal springs on the Galápagos Rift. *Science*, 203, 1073–1082.
- Dehairs**, F.; Chesselet, R. & Jedwab, J. (1980): Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the Western Mediterranean Sea. *Biogeochemistry*, 4, 119–139.
- Davie**, M.K. & Buffett, B.A. (2001): A numerical model for the formation of gas hydrate below the seafloor, *Journal of Geophysical Research*, 106, 497–514
- DeMaster**, D.J. (1981): The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 1715–1732.
- Derkachev**, A.N.; Bohrmann, G.; Greinert, J. & Mozherovsky, A.V. (2000): Authigenic calcite and barite mineralization in sediments from Derugin Basin, Sea of Okhotsk. *Lithology Mineral Ressource*, 6, 568–585 (auf russisch).

- Dickens, G.R. & Quinby-Hunt, M.S. (1994):** Methane hydrate stability in seawater. *Geophysical Research Letters*, 21, 2115–2118.
- Dickson, A.G. (1993):** pH puffer for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Research*, 40, 107–118.
- Dymond, J.; Suess, E. & Lyle, M. (1992):** Barium in deep sea sediment: A geochemical indicator of paleoproductivity. *Paleoceanography*, 7, 163–181.
- Egeberg, P.K. & Dickens, G.R. (1999):** Thermodynamic and pore water halogen constraints on gas hydrate distribution at ODP Site 997 (Blake Ridge). *Chemical Geology*, 153, 53–79.
- Elderfield, H. & Gieskes, J.M. (1982):** Sr isotopes in interstitial waters of marine sediments from Deep Sea Drilling Project cores. *Nature*, 300, 493–497.
- Elderfield, H.; Kastner, M. & Martin, J.B. (1990):** Composition and Sources of Fluids in Sediments of the Peru Subduction Zone. *Journal of Geophysical Research*, 95, 8819–8827.
- Epstein, S. & Mayeda, T.K. (1953):** Variation of  $O^{18}$  content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4, 213–224.
- Fisher, C.R. (1990):** Chemoautotrophic and methanotrophic symbioses in marine invertebrates. *Reviews in Aquatic Sciences*, 2, 399–436.
- Fouillac, C. & Michard, G. (1981):** Sodium/lithium ratio in water to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics*, 10, 55–70.
- Francois, R. (1987):** The influence of humic substances on the geochemistry of iodine in nearshore and hemipelagic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2417–2427.
- Francois, R.; Hanjo, S.; Manganini, S.J. & Ravizza, R.E. (1995):** Biogenic barium fluxes to the deep sea: Implications for paleoproductivity reconstruction. *Global Biogeochemical Cycles*, 9, 289–303.
- Freeland, H.J.; Bychkov, A.S.; Whitney, R.F.; Taylor, C.; Wong, C.S. & Yurasov, G.I. (1998):** WOCE section P1W in the Sea of Okhotsk, 1. Oceanographic data description. *Journal of Geophysical Research*, 103, 15613–15623.
- Fritz, P.; Basharmal, G.M.; Drimmie, R.J.; Ibsen, J. & Qureshi, R.M. (1989):** Oxygen isotope exchange between sulphate and water during bacterial reduction of sulphate. *Chemical Geology*, 79, 99–105.
- Froelich, P.N.; Klinkhammer, G.P.; Bender, M.L.; Luedtke, N.A.; Heath, G.R.; Cullen, D.; Dauphin, P.; Hammond, D.; Hartmann, B. & Maynard, V. (1979):** Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1075–1090.
- Fu, B.; Aharon, P.; Byerly, G.R. & Roberts, H.H. (1994):** Barite chimneys on the Gulf of Mexico slope: Initial report on their petrography and geochemistry. *Geo-Marine Letters*, 14, 81–87.
- Gieskes, J.M. & Lawrence, J.R. (1981):** Alteration of volcanic matter in deep sea sediments: evidence from the chemical composition of interstitial waters from deep sea drilling cores. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 1687–1703.

- Gnibidenko**, G.S. (1979): Tectonics of the seafloor from the far east marginal seas. Moscow, Nauka, pp.163 (auf russisch).
- Goldberg**, E.D. & Arrhenius, G. (1958): Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 13, 153–212.
- Goldberg**, E.D.; Somayajulu, B.L.K.; Galloway, J.; Kaplan, I.R. & Faure, G. (1969): Difference between barite of marine and continental origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 287–289.
- Goldhaber**, M.B. & Kaplan, I.R. (1980): Mechanism of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the Gulf of California. *Marine Chemistry*, 9, 95–143.
- Grasshoff**, K.; Ehrhardt, M. & Kremling, K. (1983): Methods of seawater analysis. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 600.
- Greinert**, J. (1998): Rezente submarine Mineralbildungen: Abbild geochemischer Prozesse an aktiven Fluidaustrittsstellen im Aleuten- und Cascadia-Akkretionskomplex. Dissertation Thesis, Christian-Albrechts-Universität, Kiel.
- Greinert**, J.; Bollwerk, S.M.; Dercachev, A.; Bohrmann, G. & Suess, E. (2002): Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation process at cold vent sites. *Earth and Planetary Science Letters*, 203, 165–180.
- Gussone**, N. (1999): Massenspektrometrische Radium-Isotopenanalyse an geowissenschaftlichen Proben - Methodenentwicklung und Anwendung. Diplom Thesis, Universität Göttingen.
- Haeckel**, M.; Suess, E., Wallmann, K. & Rickert, D. (in Vorbereitung): Rising methane bubbles form massive hydrate layers at the seafloor.
- Hayduk** W. & Laudie H. (1974): Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 20, 611–615.
- Heinrichs** (1989 & 1990): Aufschlussverfahren in der analytischen Geochemie (Teil 1 & 2). *Labor Praxis*, 12/89 & 1–2/90, 1–10.
- Herzig**, P.M. & Hannington, M.D. (2000): Input from the Deep: Hot Vents and Cold Seeps. In: Schulz, H.D. & Zabel, M. (Eds.): *Marine Chemistry*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 397–416.
- Hesse**, R. (1989): Early Diagenetic Pore Water/Sediment Interactions: Modern Offshore Basins. In: McIlreath, I.A. & Morrow, D.A. (Eds.): *Geoscience Canada Reprint Series*, 4, 277–316.
- Hesse**, R.; Frage, S.K.; Egeberg, P.K. & Matsumoto, R. (2000): Stable isotope studies (Cl, O, and H) of interstitial waters from Site 997, Blake Ridge Gas Hydrate Field, West Atlantic. In: Paull, C.K.; Matsumoto, R.; Wallace, P.J. & Dillon, W.P. (Eds.): *ODP Science Research, Ocean Drilling Program*, College Station, TX, 129–137.
- Hodell**, D.A.; Mueller, P.A.; McKenzie, J.A. & Mead, G.A. (1989): Strontium isotope stratigraphy and geochemistry of the late Neogene ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 92, 165–178.
- Hoefs**, J. (1987): Stable isotope geochemistry. Springer Verlag, pp. 241.
- Hoehler**, T.; Alperin, M.J.; Albert, D.B. & Martens, C. (1994): Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: evidence for a methanogen-sulfate reducer consortium. *Global Biogeochemical Cycles*, 8, 451–463.

**Humphris, S.E.; Zierenberg, R.A.; Mulliniaux, L.S. & Thomson, R.E. (1995):** Seafloor hydrothermal systems: Physical, chemical, biological and geological interactions. American Geophysical Union, Geophysical Monograph, 91, pp. 466.

**Ivanenkov, V.N. & Lyakhin, Yu.I. (1978):** Determination of total alkalinity in seawater. In: Bordovsky, O.K. & Ivanenko, V.N. (Eds.): Methods of hydrochemical investigations in the ocean. Nauka Publ. House, Moskow, 110–114 (auf russisch).

**Ivanovitsch, M. & Harmon, R.S. Eds. (1992):** Uranium-series Disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Sciences. Clarendon Press, Oxford.

**Jørgensen, K.H. (1992):** Methane-derived carbonate cementation of marine sediments from the Kattegat, Denmark: Geochemical and geological evidence. Marine Geology, 103, 1–13.

**Jørgensen, B.B. (1996):** Material flux in the sediment, 115–135. In: Jørgensen, B.B. & Richardson, K. (Eds.): Coastal and estuarine studies (52). Eutrophication in coastal marine ecosystems. American Geophysical Union, Washington D.C., pp.273.

**Kaiser, A. (2001):** Ozeanographie, Produktivität und Meereisverbreitung im Ochotskischen Meer während der letzten ca. 350 ka. Dissertation Thesis, Christian-Albrechts-Universität, Kiel.

**Kastner, M.; Elderfield, H.; Martin, J.B.; Suess, E.; Kvenvolden, K.A. & Garrison, R.E. (1990):** Diagenesis and Interstitial-Water Chemistry at the Peruvian Continental Margin- Major Constituents and Strontium Isotopes. Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 112, 413–440.

**Kastner, M.; Elderfield, H. & Martin, J.B. (1991):** Fluids in convergent margins: What do we know about their composition, role in diagenesis and importance for oceanic chemical flux? In: Fluids in subduction zones. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, 243–259.

**Kharaka, Y.K. & Mariner, R.H. (1989):** Chemical Geothermometers and Their Application to Formation Waters from Sedimentary Basins. In: Naeser, N.D. & McCulloh, T.H. (Eds.): Thermal History of Sedimentary Basins - Methods and Case Histories. Springer Verlag, New York, 100–117.

**Kharakhinov, V.V. (1998):** Tectonics and development history of the sedimentary basins. In: Rodnikov, A.G.; Tuezov, I.K. & Kharakhinov, V.V. (Eds.): Structure and Dynamics of the Lithosphere and Asthenosphere of the Okhotsk Region. Russian Academy of Sciences, Moscow, 256–305 (auf russisch).

**Kimura, G. & Tamaki, K. (1986):** Collision, rotation, and back-arc spreading in the region of the Okhotsk and Japan Seas. Tectonics, 5, 389–401.

**Koblentz-Mischke, O.J. (1967):** Primary production of the Pacific Ocean. In: Vinogradov, M.E. (Ed.): Biology of the Pacific Ocean, Part 1, Moscow, Nauka, 62–65 (auf russisch).

**Kulm, L.D.; Suess, E.; Moore, J.C.; Carson, B.; Lewis, B.T.; Ritger, S.D.; Kadko, D.C.; Thornburg, T.M.; Emblery, R.W.; Rugh, W.D.; Massoth, G.J.; Langseth, M.G.; Cochran, G.R. & Scamman, R.L. (1986):** Oregon subduction zone: Venting, fauna and carbonates. Science, 231, 561–566.

**Li, Y.H. & Gregory, S. (1974):** Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38, 703–714.

**Liebetrau, V.; Eisenhauer, A.; Gussone, N.; Wörner, G.; Hansen, B.T. & Leipe, T. (2002):**  $^{226}\text{Ra}_{\text{excess}}/\text{Ba}$  growth rates and U-Th-Ra-Ba systematic of Baltic Mn/Fe crusts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 73–83.

- Lister**, C.R.B. (1972): On the thermal balance of a mid-ocean ridge. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 26, 185–209.
- Lloyd**, R.M. (1967): Oxygen-18 composition of the oceanic sulfate. *Science*, 156, 1228–1231.
- Lloyd**, R.M. (1968): Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. *Journal of Geophysical Research*, 73, 6099–6110.
- Lonsdale**, P. (1977): Clustering of suspension-feeding macrobenthos near abyssal hydrothermal vents at ocean spreading centers. *Deep-Sea Research*, 24, 857–863.
- MacKay**, M.E.; Jarrad, R.D.; Westbrook, G.K.; Hyndman, R.D. et al. (1994): Origin of bottom simulating reflectors: Geophysical evidence from the Cascadia accretionary prism. *Geology*, 22, 459–462.
- Magaritz**, M. & Gat, J.R. (1981): Review of the natural abundance of hydrogen and oxygen isotopes. In: Gat, J.R. & Gonfiantini, R. (Eds.): *Stable Isotope Hydrology- Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*. Technical Reports Series. International Atomic Energy Agency, Vienna, 85–102.
- Martin**, J.B.; Gieskes, J.M.; Torres, M. & Kastner, M. (1993): Bromine and iodine in Peru margin sediments and pore fluids: Implications for fluid origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 4377–4389.
- Martin**, J.B.; Kastner, M.; Henry, P.; LePichon, X. & Lallement, S. (1996): Chemical and isotopic evidence for sources of fluids in a mud volcano field seaward of the Barbados accretionary wedge. *Journal of Geophysical Research*, 101, 20325–20345.
- Martin**, S. & Kawase, M. (1998): The southern flux of sea ice in the Tatarskiy Strait, Japan Sea and the generation of the Liman Current. *Journal of Marine Research*, 56, 141–155.
- Mayer**, L.M.; Macko, S.A.; Mook, W. H. & Murray, S. (1981): The distribution of bromine in coastal sediments and its use as a source indicator for organic matter. *Organic Geochemistry*, 3, 37–42.
- Métivier**, B.; Okutani, T. & Ohta, S. (1986): *Calyptogena* (Ecta) *Phaseoliformis* n. sp., an unusual vesicomyd bivalve collected by the submersible Nautile from abyssal depths of the Japan and Kurile Trenches. *VENUS (Jap. Jour. Malac.)*, 45, 161–168.
- Mizutani**, Y. & Rafter, T.A. (1973): Isotope behavior of sulfate oxygen in the bacterial reduction of sulfate. *Geochemical Journal*, 6, 183–191.
- Moore**, W.S. & Stakes, D. (1990): Ages of barite-sulfide chimneys from the Mariana Trough. *Earth and Planetary Science Letters*, 100, 256–274.
- Moore**, W.S. & Dymond, J. (1991): Fluxes of  $^{226}\text{Ra}$  and barium in the Pacific Ocean: The importance of boundary processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 107, 55–58.
- Moore**, J.C. & Vrolijk, P. (1992): Fluids in accretionary prism. *Reviews in Geophysics*, 30, 113–135.
- Moore**, C.J.; Moore, G.F.; Cochrane, G.R. & Tobin, H.J. (1995): Negative-polarity seismic reflections along faults of the Oregon accretionary prism: Indicators of overpressuring. *Journal of Geophysical Research*, 101, 12895–12906.
- Nähr**, T.; Stakes, D.S. & Moore, W.S. (2000): Mass wasting, ephemeral fluid flow, and barite deposits on the California continental margin. *Geology*, 28, 315–318.

- Newell, S.;** Torres, M.E.; Rushdi, A. & McManus, J. (2000): Barite deposits on the San Clemente fault zone reflect fluid flow through stratigraphically controlled high permeability zones, EOS Transactions of the American Geophysical Union, 81, 48.
- Nozaki, Y.** (1997): A fresh look at the element distribution in the North Pacific Ocean. EOS Transactions of the American Geophysical Union, 78, 221.
- Oprin, A.R.** (1997): Dolomite chimneys as possible evidence of coastal fluid expulsion, uppermost Otago continental slope, southern New Zealand. Marine Geology, 138, 51–67.
- Paytan, A.;** Kastner, M.; Martin, E.E.; Macdougall, J.D. & Herbert, T. (1993): Marine barite as a monitor of seawater strontium isotope composition. Nature, 366, 445–449.
- Paytan, A.;** Moore, W.S. & Kastner, M. (1996): Sedimentation rate as determined by  $^{226}\text{Ra}$  activity in marine barite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 4313–4319.
- Pederson, T.F. & Price, N.B.** (1980): The geochemistry of iodine and bromine in sediments of the Panama Basin. Journal of Marine Research, 38, 397–411.
- Pichon, J.J.;** Bareille, G.; Labracherie, M.; Labeyrie, L.D.; Baudrimont, A. & Turon, J.L. (1992): Quantification of the biogenic silica dissolution in the Ocean sediments. Quaternary Research, 37, 361–378.
- Price, N.B. & Calvert, S.E.** (1973): The geochemistry of iodine in oxidized and reduced recent marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 37, 2149–2158.
- Raymo, M.E.;** Ruddiman, W.F. & Froelich, P.N. (1988): Influence of late cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. Geology, 6, 649–653.
- Ress, C.E. & Holt, B.D.** (1991): The isotopic analysis of sulphur and oxygen. In: Krouse, H.R. & Grinenko, V.A. (Eds.): Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulphur in the environment. Scope 43, 43–64, Chichester (J. Wiley & Sons).
- Reyes, A.O.;** Moore, W.S. & Stakes, D.S. (1995):  $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$  ages of a barite-rich chimney from the Endeavour Segment of the Juan de Fuca Ridge. Earth and Planetary Science Letters, 131, 99–113.
- Richter, F.M.;** Rowley, D.B. & DePaolo, D.J. (1992): Sr isotope evolution of seawater: The role of tectonics. Earth and Planetary Science Letters, 109, 11–23.
- Riser, S.C.** (1990): Sources of North Pacific Intermediate Water from the Sea of Japan and the Sea of Okhotsk. EOS Transactions of the American Geophysical Union, 28, 881.
- Ritger, S.;** Carson, B. & Suess, E. (1987): Methane-driven authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin. Geological Society of American Bulletin, 98, 147–156.
- Sahling, H.;** Rickert, D.; Raymond, W.L.; Linke, P. & Suess, E. (2002): Makrofäunal community structure and sulfide flux at gas hydrate deposits from the Cascadia convergent margin, NE Pacific. Marine Ecology Progress Series, 231, 121–138.
- Sahling, H.;** Galkin, S.V.; Salyk, A.; Greinert, J., Foerstel, H.; Piepenburg, D. & Suess, E. (eingereicht): Depth-related structure and ecological significance of cold-seep communities - A case study from the Sea of Okhotsk. Deep-Sea Research.

- Sakai, H.** & Krouse, H.R. (1971): Elimination of memory effects in  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  determinations in sulphates. *Earth and Planetary Science Letters*, 11, 369–373.
- Sample, J.C.** et al. (1993): Carbonate cements indicate channeled fluid flow along a zone of vertical faults at the deformation front of Cascadia accretionary wedge (northwest U.S. coast). *Geology*, 21, 507–510.
- Sassen, R.** et al. (1998): Bacterial methane oxidation in sea-floor gas-hydrate: Significance to life in extreme environments. *Geology*, 26, 851–854.
- Seno, T.** & Sakurai, T. (1996): Can the Okhotsk plate be discriminated from the North American plate? *Journal of Geophysical Research*, 101, 11305–11315.
- Shakur, M.A.** (1982):  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  variations in terrestrial sulfates. Dissertation Thesis, University of Calgary, Canada.
- Shanks, W.C., III;** Böhlke, J.K. & Seal, R.R. (1995): Stable Isotopes in Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Systems: Interactions between Fluids, Minerals, and Organism. In: Humphris, S.E.; Zierenberg, R.A.; Mullineaux, L.S. & Thomson, R.E. (Eds.): *Seafloor Hydrothermal Systems. Geophysical Monograph, American Geophysical Union, Washington D.C.*, 194–221.
- Sheppard, S.M.F.** & Gilg, H.A. (1998): Stable isotope geochemistry of clay minerals. *Clay Minerals*, 31, 1–24.
- Sibueta, M.** & Olu, K. (1998): Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold-seep communities at active and passive margins. *Deep-Sea Research II*, 45, 517–567.
- Spivak, A.J.** & Edmond, J.M. (1987): Boron isotope exchange between seawater and oceanic crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1939–1949.
- Suchecky, R.K.** & Land, L.S. (1983): Isotopic geochemistry of burial-metamorphosed volcanic sediments, Great Valley sequence, northern California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1487–1499.
- Suess, E.;** Carson, B.; Ritger, S.D.; Moore, J.C.; Jones, M.L.; Kulm, L.D. & Cochrane, G.R. (1985): Biological communities at vent sites along the subduction zone off Oregon. In: Jones, M.L. (Ed.): *The hydrothermal vents of the eastern Pacific: An Overview. Biological Society of Washington Bulletin*, 6, 475–484.
- Suess, E.;** Torres, M.; Bohrmann, G.; Collier, R.; Greinert, J.; Linke, P.; Rehder, G.; Trehu, A.; Wallmann, K.; Winckler, G. & Zuleger, E. (1999): Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover, and large methane plumes at the Cascadia convergent margin. *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 1–15.
- Sychev, P.M.** (1997): Main stages of the geological development in the Sea of Okhotsk and adjacent regions. In: Sergeev, K.F. (Ed.): *Geodynamics of tectonosphere of the Pacific-Eurasia conjunction zone, Part VIII. Yuzhno-Sakhalinsk*, 169–190, (auf russisch).
- Takano, B.** & Watanuki, K. (1972): Strontium and calcium coprecipitation with lead-bearing barite from hot spring water. *Geochemical Journal*, 6, 1.
- Tally, L.D.** (1991): An Okhotsk Sea water anomaly: implications for ventilation in the North Pacific. *Deep-Sea Research*, 38, 171–190.

- Torres**, M.E.; Bohrmann, G. & Suess, E. (1996): Authigenic barites and fluxes of barium associated with fluid seeps in the Peru subduction zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 144, 469–481.
- Torres**, M.E.; Brumsack, H.J.; Bohrmann, G. & Emeis, K.C. (1996a): Barite fronts in continental sediments: A new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in authigenic fronts. *Chemical Geology*, 127, 125–139.
- Torres**, M.E.; Bohrmann, G.; Dube, T.E. & Poole, F. (eingereicht): Barite deposition at cold seep sites: Analogue to Ouachita-type bedded beds in the geologic record. *Geology*.
- Tryon**, M.D.; Brown, K.M.; Torres, M.E.; Tréhu, A.M.; McManus, J. & Collier, R.W. (1999): Measurements of transience and flow cycling near episodic methane gas vents, Hydrate Ridge, Cascadia. *Geology*, 27, 1075–1078.
- Tryon**, M.D. & Brown, K.M. (2001): Complex flow patterns through Hydrate Ridge and their impact on seep biota. *Geophysical Research Letters*, 28, 2863–2866.
- v. Breymann**, M.E.; Brumsack, H. & Emeis, K.C. (1992): Depositinal and Diagenetic Behavior of Barium in the Japan Sea. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 127/128, 651–665.
- v. Damm**, K.L. (1985): Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids. In: Humphris, S.E.; Zierenberg, R.A.; Mullineaux, L.S. & Thomson, R.E. (Eds.): *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions*. AGU, 222–247.
- v. Huene**, R.; Kläschen, D.; Gutscher, M. & Fröhne, J. (1998): Mass and fluid flux during accretion at the Alaska margin. *Geological Society of America Bulletin*, 110, 468–482.
- Wachter**, E.A. & Hayes, J.M. (1985): Exchange of Oxygen Isotopes in Carbondioxid-Phosphoric Acid Systems. *Chemical Geology*, 52, 365–374.
- Wallmann**, K.; Linke, P.; Suess, E.; Bohrmann, G.; Sahling, H.; Schlüter, M.; Dähmann, A.; Lammers, S.; Greinert, J. & v. Mirbach, N. (1997): Quantifying fluid flow, solute mixing, and biogeochemical turnover at cold vents of the eastern Aleutian subduction zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 5209–5219.
- Westrich**, J.T. & Berner, R.A. (1984): the role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: the G model tested. *Limnology Oceanography*, 29, 236–249.
- Whiticar**, M.J. (1996): Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 161, 291–314.
- Wong**, C.S.; Matear, R.J.; Freeland, H.J.; Whitney, F.A. & Bychkow, A.S. (1998): WOCE line P1W in the Sea of Okhotsk, 2. CFCs and the formation rate of intermediate water. *Journal of Geophysical Research*, 103, 15625–15642.
- Worrall**, D.M.; Krygylak, V.; Kunst, F. & Kutznetsiv, V. (1996): Tertiary tectonics of the Sea of Okhotsk, Russia: Far-field effect of the India-Eurasia collision. *Tectonics*, 4, 813–826.
- Yanadisawa**, F. & Sakai, H. (1983): Preparation of SO<sub>2</sub> for sulfur isotope ratio measurements by the thermal decomposition of BaSO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> mixtures. *Analytical Chemistry*, 55, 985–987.
- Zhuravlev**, A.V. (1984): Comparison features for the Derugin and Tinro Basins in the Sea of Okhotsk. *Pacific Geology*, 4, 21–27 (auf russisch).



**Zonenshayn**, L.P. et al. (1987): An underwater gas resource in the Sea of Okhotsk west of Paramushir Island. *Oceanology*, 27, 795–800.

## *8 Ein Dankeschön*

Mein besonderer Dank geht an PD Dr. Klaus Wallmann für seine Betreuung meiner Promotion. Er hat diese Arbeit mit vielfältigen Anregungen begleitet und so zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Prof. Dr. Erwin Suess danke ich für die Übernahme des Korreferats und für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, in der ich mein Wissen über die marine Geowissenschaften um ein Vielfaches erweitern konnte.

Für wissenschaftliche Diskussionen über Teilaspekte dieser Arbeit möchte ich mich bei Dr. Gerhard Bohrmann, Dr. Jens Greinert, Dr. Volker Liebetrau, Dr. Barbara Bock, Dr. Thomas Lüdmann und Dr. Dirk Nürnberg bedanken.

Für viele weitere Diskussionen, Hilfen, Korrekturen, Aufmunterungen, Schokolade & Marzipan geht ein besonders herzliches Dankeschön an Katja, Manuela, Barbara, Britta, Matthias, Nikolaus, Malte & Jörg.

Ein Dank geht außerdem an die Arbeitsgruppe Prof. Dr. Anton Eisenhauer, die es mir ermöglichte zahlreiche Analysen an meinen Proben durchzuführen und in der mir jede und jeder Einzelne hilfsbereit zur Seite stand.

Den vielen „Labor-Feen“ des GEOMAR's (Ana, Anke, Bettina, Jutta & Regina) gilt für unzählige Messungen und für sofortige Hilfestellungen mein weiterer Dank.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Graduiertenkollegs, Assoziierte sowie der Abteilung Marine Umweltgeologie danke ich für eine nette Atmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft.

Den vielen russischen Kollegen des KOMEX-Projektes - den Wissenschaftlern sowie auch der Besatzung der Gelovany - gilt ein besonderer Dank, da ich durch diese Menschen sehr viel für mich gewonnen habe. Im speziellen möchte ich Alexander Derkachev und Boris Baranov danken, die jederzeit beherzt auf meine Fragen geantwortet haben, Anatoliy O. für seine Lieder, Anatoliy S., Valeriy S., Olga. V., Galina P. & Antoliy B. und vielen anderen für ihre unglaubliche Wärme und Herzlichkeit.

Prof. Dr. Jannis Mourjopoulos danke ich für die großzügige Bereitstellung eines Arbeitsplatzes sowie der angenehmen und sonnigen Atmosphäre während meines viermonatigen Aufenthaltes an der Universität von Patras.

Für ein „Dach über dem Kopf“ in meinen letzten Kiel-Monaten danke ich herzlichst Jörg & Jost (Bochum), Katja & Holger, Britta & Ralf & Johanna, Angelika & Ralf & Paul und der lieben Kristin sowie allen anderen treuen Herzen, die mir in dieser Zeit ihre Hilfe angeboten haben und zur Seite standen.

All meinen Freunden danke ich für ihre Geduld, die aufmunternden Worte und an ihren Glauben an mich.

Mein innigstes Dankeschön gilt Jörg, der während meiner Jahre in Kiel in jeder Situation - aus der Ferner - fest hinter mir stand und mir die Sicherheit gab diese Arbeit zum Abschluss zu bringen.

## *9 Anhang*

Tab. 9-1: Nährstoffe, Alkalinität und Anionen im Porenwasser der Sedimentkerne SL32-2, SL37-1 und HYC36-1.

<b>SL32-2</b>								
Tiefe [cm]	SiO <sub>2</sub> [µM]	Σ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [µM]	Σ H <sub>2</sub> S [mM]	TA [meq./L]	Cl [mM]	Br [µM]	SO <sub>4</sub> [mM]	I [µM]
0	516	0	0.0	2.6	550.3	848.5	28.0	0.7
15	528	4	0.0	2.6	549.8	840.0	27.3	0.7
30	360	5	0.5	2.9	562.8	846.5	28.0	2.3
60	540	8	0.6	4.5	548.8	856.5	26.5	5.2
90	558	5	1.1	8.0	550.8	865.0	22.8	12.5
120	590	21	1.1	15.9	547.0	859.5	14.8	23.5
150	628	32	6.0	21.0	554.0	871.8	10.8	30.3
180	668	27	7.2	24.7	544.8	887.5	7.0	35.8
210	657	20	10.8	27.8	550.3	895.5	2.5	-
240	630	22	10.4	31.2	552.8	895.3	0.5	56.0
270	590	27	10.0	30.8	539.8	906.3	0.3	60.3
300	610	27	-	31.3	539.8	909.0	0.0	63.8
330	635	42	7.2	30.5	541.3	907.5	0.0	70.5
360	635	43	6.8	29.3	562.8	916.5	0.6	-
390	640	37	5.6	28.6	538.3	927.8	0.0	83.8
420	655	53	6.8	29.6	535.8	922.8	0.3	94.8
450	650	36	6.4	28.8	541.3	924.8	0.0	93.3
480	705	45	6.4	28.7	530.0	944.3	0.0	100.0
510	730	52	5.6	28.1	528.8	946.5	0.0	107.5
540	735	49	4.8	28.1	530.5	944.5	0.0	118.8
570	695	42	3.2	25.0	539.8	950.8	1.1	123.0
600	705	40	2.0	24.1	532.5	970.5	0.0	121.0
<b>SL37-1</b>								
Tiefe [cm]	SiO <sub>2</sub> [µM]	Σ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [µM]	Σ H <sub>2</sub> S [mM]	TA [meq./L]	Cl [mM]	Br [µM]	SO <sub>4</sub> [mM]	
7	374	-	-	2.5	550.9	872.3	27.3	
20	483	3	0.0	2.7	559.2	861.3	28.6	
30	465	4	0.0	3.3	542.0	846.0	28.1	
40	479	7	0.0	-	551.8	837.8	28.5	
50	443	7	0.0	3.3	550.5	835.3	28.0	
60	447	9	2.4	-	336.3	434.3	27.7	
70	447	10	6.9	-	545.6	831.5	27.9	
80	432	12	5.0	-	547.2	841.0	27.6	
90	429	12	7.5	-	549.9	827.5	28.4	
100	451	13	10.6	3.2	548.7	859.7	27.9	
110	451	13	13.9	-	565.3	825.5	27.7	
120	452	13	8.8	-	543.8	830.3	27.7	
130	445	13	11.3	-	542.6	836.0	27.4	
150	438	12	18.9	3.7	554.0	835.3	28.1	
170	445	10	4.2	-	545.9	833.3	26.8	
190	456	12	32.9	-	547.6	846.8	28.5	
210	470	11	16.4	3.9	550.5	848.3	27.0	
230	472	11	-	-	544.3	849.8	26.6	
250	464	12	48.3	4.2	547.3	851.5	26.5	
270	478	11	68.8	-	551.6	841.0	26.4	
290	470	13	138.6	-	547.0	846.3	26.5	
310	461	13	80.8	4.3	545.9	850.5	26.2	
330	452	11	58.4	-	531.5	824.8	26.6	
350	450	11	80.3	4.3	554.1	842.5	26.4	
370	430	10	138.8	-	545.5	843.8	25.8	
390	432	9	46.7	-	546.9	847.5	26.3	
410	442	9	105.0	4.4	544.2	841.3	25.5	
430	412	7	-	-	549.6	847.5	26.4	
440	375	8	-	-	536.9	845.3	25.6	
450	401	9	6.6	4.4	550.5	848.0	26.4	
460	394	9	9.7	-	542.9	843.2	25.1	
465	434	-	8.3	-	548.3	834.5	25.8	
470	438	9	62.0	-	545.9	852.0	25.6	
475	432	9	52.1	-	541.9	849.3	25.8	
480	439	9	67.8	4.2	546.5	854.3	25.2	
485	469	10	64.1	-	543.7	841.5	25.4	
490	416	8	33.6	-	539.9	814.2	25.6	
495	419	8	31.0	-	536.2	868.8	24.9	
500	344	8	27.3	-	542.9	881.5	25.2	
510	414	10	28.7	4.0	534.1	835.0	25.2	
<b>HYC36-1</b>								
Tiefe [cm]	SiO <sub>2</sub> [µM]	Σ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [µM]	Σ H <sub>2</sub> S [mM]	TA [meq./L]	Cl [mM]	Br [µM]	SO <sub>4</sub> [mM]	I [µM]
0	433	3	0.0	3.1	557.0	857.8	27.8	1.5
50	430	8	0.0	2.9	560.5	849.5	28.0	1.5
100	426	7	0.0	2.8	547.3	853.3	28.0	1.2
150	442	6	0.0	2.9	554.3	849.3	28.5	1.7
200	436	9	0.1	3.1	535.3	851.7	27.5	2.1
250	446	6	0.2	3.5	539.5	860.8	27.0	3.3
300	478	10	0.4	4.6	541.5	847.1	25.3	5.5
350	490	11	1.6	9.2	-	-	-	-
400	494	11	1.6	10.4	547.5	871.9	17.3	19.8
450	497	14	2.2	11.1	541.0	880.6	16.0	22.8
500	481	15	2.0	10.9	538.3	874.0	16.8	19.3

Tab. 9-2: Hauptelemente im Porenwasser der Sedimentkerne SL32-2, SL37-1 und HYC36-1.

<b>SL32-2</b>									
<b>Tiefe [cm]</b>	<b>Na [mM]</b>	<b>K [mM]</b>	<b>Li [µM]</b>	<b>B [mM]</b>	<b>Mn [µM]</b>	<b>Ca [mM]</b>	<b>Mg [mM]</b>	<b>Sr [µM]</b>	<b>Ba [nM]</b>
0	465	9.4	24.2	0.46	26.5	10.0	51.9	78.3	248
15	471	10.3	23.4	0.48	39.8	10.1	53.9	82.8	643
30	462	9.9	23.2	0.44	111.3	10.2	53.0	77.0	4050
60	471	10.7	25.2	0.50	113.1	9.6	52.6	76.2	1060
90	463	10.6	23.8	0.54	25.8	8.9	50.8	70.4	660
120	456	10.2	25.8	0.67	16.7	5.6	48.2	66.1	1060
150	463	10.0	24.4	0.79	17.1	6.6	46.8	75.3	1080
180	462	9.9	23.4	0.84	15.8	6.5	46.1	81.4	1510
210	461	9.9	24.0	0.92	24.9	6.0	44.6	87.4	9110
240	467	9.5	24.2	1.00	6.9	3.3	43.4	76.1	124000
270	456	9.4	24.2	1.02	10.6	4.6	41.9	92.5	194000
300	458	9.3	24.7	1.12	6.9	4.5	41.4	102.1	506000
330	458	9.6	25.0	1.12	4.3	3.5	39.6	93.2	726000
360	461	9.1	25.5	1.13	6.3	5.5	39.0	140.4	-
390	462	9.9	26.8	1.14	5.0	5.3	37.6	148.1	852000
420	467	9.6	27.8	1.27	4.8	4.1	37.5	132.0	1270000
450	457	9.4	28.7	1.29	5.4	4.3	36.3	146.9	1480000
480	465	9.5	26.5	1.39	6.3	5.0	35.3	177.7	1690000
510	463	9.2	29.5	1.42	7.1	4.9	34.2	188.7	2000000
540	464	9.1	28.9	1.54	7.5	4.5	32.4	200.3	2060000
570	461	9.0	28.8	1.39	6.9	4.6	31.2	197.7	2020000
600	469	9.1	28.4	1.42	9.0	4.3	31.9	191.2	1850000
<b>SL37-1</b>									
<b>Tiefe [cm]</b>	<b>Na [mM]</b>	<b>K [mM]</b>	<b>Li [µM]</b>	<b>B [mM]</b>	<b>Mn [µM]</b>	<b>Ca [mM]</b>	<b>Mg [mM]</b>	<b>Sr [µM]</b>	<b>Ba [nM]</b>
7	464	10.2	38.6	0.41	0.9	10.1	52.2	71.7	257
20	446	10.6	28.6	0.41	18.4	9.7	51.0	67.4	888
30	456	11.3	24.9	0.39	24.7	9.9	50.9	64.2	311
40	464	11.3	28.5	0.41	28.6	10.2	51.7	62.5	964
50	468	11.5	26.0	0.41	36.5	10.1	52.2	59.5	311
60	326	6.0	12.9	0.24	23.2	5.9	26.7	33.3	153
70	466	11.2	26.8	0.42	48.3	10.0	51.6	57.4	201
80	476	11.5	25.5	0.42	49.6	10.2	53.3	59.0	355
90	458	10.9	25.0	0.41	51.7	10.0	50.4	57.9	467
100	466	10.9	24.7	0.45	56.8	10.2	52.2	59.6	197
110	471	11.1	25.7	0.44	56.9	10.1	51.7	60.5	309
120	468	10.8	25.4	0.43	62.5	10.2	52.5	61.8	593
130	466	10.8	24.4	0.44	62.6	10.0	52.3	61.0	513
150	468	11.1	25.6	0.42	58.8	10.0	51.8	65.3	272
170	469	11.1	25.7	0.41	59.4	9.9	51.8	64.2	501
190	466	10.9	24.3	0.44	57.5	9.9	51.5	67.4	291
210	464	11.1	24.2	0.41	54.2	10.0	51.3	67.0	357
230	467	11.4	24.9	0.43	53.0	10.0	50.1	69.7	313
250	472	10.7	22.4	0.44	59.8	9.9	52.6	69.5	6200
270	467	11.0	23.8	0.45	47.4	9.9	51.4	75.1	1520
290	469	10.9	24.7	0.45	45.0	10.0	50.2	76.5	377
310	464	11.0	23.5	0.46	45.4	9.9	50.5	77.6	550
330	439	10.1	22.3	0.41	40.2	9.2	48.0	74.3	296
350	463	10.5	23.4	0.43	41.6	10.0	50.8	83.6	502
370	460	11.0	23.2	0.44	40.5	9.8	49.3	86.2	893
390	473	10.9	23.0	0.43	43.3	9.9	52.0	86.2	553
410	466	11.0	23.5	0.44	43.9	9.8	51.0	91.7	677
430	464	11.1	23.4	0.44	39.8	9.8	50.1	90.2	322
440	464	10.9	22.6	0.41	60.9	9.7	51.3	91.6	261
450	467	11.0	24.5	0.41	83.4	9.8	51.4	94.3	2730
460	466	11.6	23.1	0.38	38.9	9.6	50.4	96.6	1820
465	475	11.3	24.8	0.45	39.1	9.9	52.3	98.7	505
470	473	11.0	24.1	0.45	38.2	9.8	50.3	98.4	1110
475	471	10.9	24.1	0.44	38.3	9.8	50.0	98.4	1580
480	470	11.1	23.2	0.43	37.8	9.8	51.5	98.7	467
485	466	11.1	23.8	0.43	41.0	9.7	52.5	97.1	1760
490	470	10.9	23.3	0.42	37.1	9.8	51.4	98.2	1240
495	454	11.1	24.2	0.43	36.1	9.7	52.5	98.2	1110
500	469	11.4	23.1	0.38	33.4	9.7	51.2	99.3	712
510	452	10.6	22.4	0.41	35.9	9.7	50.0	98.5	1325
<b>HYC36-1</b>									
<b>Tiefe [cm]</b>	<b>Na [mM]</b>	<b>K [mM]</b>	<b>Li [µM]</b>	<b>B [mM]</b>	<b>Mn [µM]</b>	<b>Ca [mM]</b>	<b>Mg [mM]</b>	<b>Sr [µM]</b>	<b>Ba [nM]</b>
0	481	10.9	25.6	0.43	10.7	10.4	54.8	88.8	3185
50	472	10.6	25.7	0.46	13.1	10.3	54.4	89.1	4014
100	477	10.8	25.3	0.45	13.5	10.3	54.7	88.3	1975
150	475	10.9	24.3	0.46	12.8	10.2	54.4	88.8	5131
200	473	10.7	24.7	0.46	12.9	10.3	54.3	89.0	3022
250	471	10.6	25.7	0.46	12.8	10.2	53.6	89.2	3191
300	477	10.8	22.1	0.49	11.9	10.0	53.7	89.4	6651
400	472	10.5	25.3	0.58	6.7	6.5	49.9	92.1	5160
450	472	10.3	23.9	0.63	6.1	7.1	49.6	96.6	14525
500	466	10.2	24.3	0.61	6.3	7.1	49.7	95.3	2252

**Tab. 9-3:** pH-Wert, Temperatur und Porosität der Sedimentkerne SL32-2, SL37-1 und HYC36-1 sowie Methan- und Ethankonzentrationen im Sedimentkern SL32-2.

<b>SL32-2</b>						
Tiefe [cm]	pH	Temp. [°C]	Porosität [%]	Tiefe [cm]	CH <sub>4</sub> [µM]	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> [nM]
0	7.31	-	-	0	6.47	0.00
15	7.47	-	-	30	7.70	0.00
30	7.62	-	-	120	13.58	137.27
35	-	-	0.93	150	28.58	234.20
60	8.07	-	-	180	25.80	207.45
90	8.24	-	-	210	113.51	416.05
120	8.13	-	-	230	1003.23	1476.17
135	-	-	0.74	360	1908.64	995.17
150	8.11	-	-	390	2888.98	1758.11
160	-	-	0.73	420	2950.38	2130.61
180	8.13	-	-	450	1136.14	819.59
205	8.09	-	0.76	480	2566.94	1589.62
245	8.13	-	0.75	510	1182.12	988.43
280	-	-	0.75	540	2068.65	1754.62
300	7.94	-	-	600	983.08	966.57
325	8.20	-	0.73			
360	8.40	-	0.75			
390	8.25	-	0.66			
415	8.18	-	0.67			
450	8.22	-	-			
480	8.20	-	-			
510	8.18	-	-			
540	8.16	-	-			
570	8.16	-	-			
600	8.24	-	-			

<b>SL37-1</b>			
Tiefe [cm]	pH	Temp. [°C]	Porosität [%]
7	7.70	4.8	-
20	7.90	3.8	-
30	-	4.6	-
40	8.19	4.4	-
50	-	5.1	-
60	8.08	6.6	-
70	-	5.0	-
80	-	5.4	-
90	-	6.5	-
100	-	7.5	-
110	7.90	7.8	-
120	-	7.1	-
130	-	7.9	-
150	-	8.0	-
170	7.81	9.2	-
190	-	8.7	-
210	-	9.1	-
230	8.02	9.4	-
250	-	9.1	-
270	7.83	9.1	-
290	-	9.4	-
310	-	9.3	-
330	7.82	9.4	-
350	-	9.4	-
370	7.96	9.5	-
390	-	10.3	-
410	-	10.1	-
430	7.98	10.2	-
440	-	10.8	-
450	-	10.1	-
460	7.90	10.3	-
465	-	10.6	-
470	-	10.7	-
475	-	10.8	-
480	-	10.8	-
485	7.99	10.1	-
490	-	11.1	-
495	-	11.3	-
500	-	11.3	-
510	-	11.3	-

<b>HYC36-1</b>			
Tiefe [cm]	pH	Temp. [°C]	Porosität [%]
0	7.85	4	-
50	7.75	3.8	0.76
100	7.67	4.2	0.77
120	-	-	0.73
150	7.62	4.3	-
180	-	-	0.76
200	7.55	5.3	-
220	-	-	0.76
255	7.60	5.8	0.77
290	-	-	0.77
300	7.45	5.9	-
320	-	-	0.74
345	7.20	5.6	0.81
380	-	-	0.86
405	7.24	5.5	0.89
450	7.16	6	0.82
475	7.18	7.4	0.80

**Tab. 9-4:** Gesamt-Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel im Sediment der Sedimentkerne SL32-2, SL37-1 und HYC36-1.

<b>SL32-2</b>								
<b>Tiefe [cm]</b>	<b>TC [Gew. %]</b>	<b>N [Gew. %]</b>	<b>S [Gew. %]</b>	<b>C Atomic</b>	<b>N Atomic</b>	<b>C/N</b>	<b>Corg [Gew. %]</b>	<b>CaCO3 [Gew. %]</b>
0	0.34	0.03	8.89	0.017	0.0021	7.88	0.20	1.12
15	0.69	0.06	8.50	0.043	0.0045	9.47	0.52	1.41
30	0.07	0.02	13.41	0.003	0.0011	2.72	0.04	0.31
60	0.55	0.05	8.06	0.036	0.0035	10.37	0.43	1.02
90	0.73	0.09	5.06	0.060	0.0061	9.87	0.72	0.09
120	0.54	0.08	3.74	0.041	0.0054	7.56	0.49	0.38
150	0.46	0.08	2.01	0.039	0.0058	6.65	0.46	0.00
180	0.51	0.09	1.87	0.038	0.0061	6.21	0.46	0.43
210	1.25	0.12	1.00	0.103	0.0083	12.39	1.24	0.09
230	0.60	0.09	3.49	0.045	0.0061	7.33	0.54	0.53
270	0.53	0.06	2.97	0.037	0.0040	9.20	0.44	0.71
300	0.53	0.08	2.02	0.043	0.0060	7.05	0.51	0.17
330	0.58	0.10	2.24	0.047	0.0068	6.95	0.57	0.07
360	0.23	0.05	1.49	0.018	0.0036	4.96	0.22	0.11
390	0.62	0.11	2.69	0.049	0.0075	6.55	0.59	0.29
420	0.96	0.12	2.81	0.070	0.0085	8.27	0.84	0.96
450	0.66	0.10	2.22	0.054	0.0071	7.59	0.64	0.16
480	0.84	0.10	2.88	0.064	0.0072	8.91	0.77	0.57
510	0.67	0.08	2.64	0.052	0.0058	8.97	0.62	0.41
540	0.74	0.07	5.36	0.053	0.0052	10.13	0.63	0.88
570	0.54	0.06	4.49	0.040	0.0045	8.81	0.48	0.53
600	1.02	0.05	6.68	0.036	0.0037	9.79	0.44	4.83
<b>SL37-1</b>								
<b>Tiefe [cm]</b>	<b>TC [Gew. %]</b>	<b>N [Gew. %]</b>	<b>S [Gew. %]</b>	<b>C Atomic</b>	<b>N Atomic</b>	<b>C/N</b>	<b>Corg [Gew. %]</b>	<b>CaCO3 [Gew. %]</b>
7	0.11	0.02	14.14	0.006	0.0011	5.56	0.07	0.35
20	0.24	0.01	11.22	0.015	0.0008	19.36	0.18	0.50
30	0.35	0.02	11.20	0.025	0.0014	17.59	0.30	0.43
40	0.43	0.02	10.50	0.031	0.0017	17.99	0.37	0.51
50	0.30	0.02	10.40	0.021	0.0017	12.03	0.25	0.44
60	0.21	0.01	11.44	0.013	0.0007	18.61	0.16	0.39
70	0.29	0.03	5.81	0.023	0.0022	10.65	0.28	0.07
80	1.26	0.03	6.82	0.024	0.0020	11.96	0.29	8.08
90	0.27	0.03	7.78	0.026	0.0018	14.41	0.32	-0.40
100	0.31	0.03	6.95	0.025	0.0022	11.44	0.30	0.10
110	0.34	0.03	6.73	0.031	0.0023	13.48	0.38	-0.29
120	0.16	0.01	12.23	0.011	0.0006	17.50	0.14	0.20
130	0.30	0.02	8.00	0.024	0.0018	13.81	0.29	0.08
150	0.42	0.04	5.60	0.034	0.0029	11.77	0.40	0.11
170	3.41	0.02	6.85	0.016	0.0012	13.52	0.20	26.75
180	0.41	0.02	5.80	0.022	0.0017	13.03	0.27	1.20
210	0.59	0.02	5.35	0.023	0.0017	13.27	0.27	2.62
230	0.25	0.02	5.63	0.023	0.0016	13.75	0.27	-0.15
250	0.07	0.00	13.08	0.004	0.0002	18.67	0.05	0.20
270	0.27	0.03	6.44	0.026	0.0019	13.78	0.31	-0.31
290	0.22	0.02	8.45	0.019	0.0013	14.63	0.23	-0.10
310	0.18	0.01	10.14	0.013	0.0009	14.49	0.16	0.14
330	0.15	0.01	11.33	0.015	0.0008	18.93	0.18	-0.21
350	0.22	0.02	8.15	0.018	0.0014	13.07	0.22	-0.01
370	0.30	0.04	4.72	0.030	0.0027	11.09	0.36	-0.47
390	0.26	0.02	9.82	0.019	0.0012	16.33	0.23	0.20
410	0.26	0.02	7.69	0.021	0.0016	13.30	0.26	-0.01
430	0.14	0.00	13.14	0.006	0.0002	26.64	0.07	0.60
440	0.46	0.00	12.64	0.007	0.0002	30.72	0.08	3.19
450	0.24	0.01	11.48	0.012	0.0007	17.50	0.14	0.82
460	0.27	0.02	8.95	0.025	0.0014	17.59	0.29	-0.22
465	0.36	0.03	6.80	0.033	0.0023	14.09	0.39	-0.26
470	0.32	0.03	6.54	0.034	0.0025	13.85	0.41	-0.74
475	0.38	0.04	4.79	0.035	0.0032	10.96	0.42	-0.32
480	0.30	0.03	6.38	0.026	0.0023	11.30	0.31	-0.12
485	0.29	0.02	8.54	0.031	0.0017	18.17	0.37	-0.67
490	0.26	0.02	9.72	0.021	0.0014	14.85	0.25	0.01
495	0.22	0.02	9.78	0.018	0.0013	14.19	0.22	0.03
500	0.17	0.01	10.92	0.018	0.0010	18.62	0.22	-0.39
510	0.30	0.02	8.39	0.028	0.0017	16.14	0.33	-0.27
<b>HYC36-1</b>								
<b>Tiefe [cm]</b>	<b>TC [Gew. %]</b>	<b>N [Gew. %]</b>	<b>S [Gew. %]</b>	<b>C Atomic</b>	<b>N Atomic</b>	<b>C/N</b>		
0	0.44	0.06	0.74	0.036	0.0042	8.64		
50	0.51	0.07	0.83	0.043	0.0050	8.51		
100	0.51	0.07	0.99	0.042	0.0052	8.16		
150	0.62	0.09	1.05	0.052	0.0062	8.33		
200	0.61	0.08	1.49	0.050	0.0056	8.93		
250	0.47	0.06	1.46	0.040	0.0046	8.56		
300	0.48	0.06	1.58	0.040	0.0044	9.07		
350	0.47	0.06	2.03	0.039	0.0043	9.08		
400	0.57	0.06	2.20	0.048	0.0040	11.89		
450	0.42	0.06	1.87	0.035	0.0041	8.49		
500	0.41	0.06	1.74	0.034	0.0040	8.52		

**Tab. 9-5:** Isotopenanalysen der Porenwasser- und Meerwasserproben.

<b>SL32-2</b>				
<b>Tiefe [cm]</b>	<b><math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math></b>	<b><math>\text{d}^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b><math>\text{dD}-\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b><math>\text{d}^{13}\text{C}-\text{Methan}</math></b>
0	0.709157	-0.25	-3.13	-
60	0.709092	-	-	-
90	0.708974	-	-	-
150	0.708789	-0.37	-2.84	-78.0
210	-	-	-	-73.2
300	0.70863	-0.33	-2.98	-
360	-	-	-	-70.8
420	0.708566	-0.05	-6.14	-
510	-	-	-	-69.0
540	0.708497	-0.19	-6.08	-69.9
600	0.708474	-0.34	-6.95	-66.0

<b>SL37-1</b>	
<b>Tiefe [cm]</b>	<b><math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math></b>
30	0.709098
270	0.708952
510	0.708988

<b>HYC36-1</b>			
<b>Tiefe [cm]</b>	<b><math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math></b>	<b><math>\text{d}^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b><math>\text{dD}-\text{H}_2\text{O}</math></b>
0	0.709185	-0.27	-5.81
50	0.709181	-	-
100	0.709143	-0.30	-3.76
150	0.709144	-	-
250	0.709136	-0.31	-3.42
400	0.708904	-	-
500	0.708899	-0.70	-2.77

<b>CTD28-1</b>	
<b>Wassertiefe [m]</b>	<b><math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math></b>
1000	0.709169

**Tab. 9-6:** Isotopenanalysen von Sedimentproben der Kerne SL32-2, SL37-1 und HYC36-1.

<b>SL32-2</b>			
<b>Tiefe [cm]</b>	<b><math>^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}</math></b>	<b><math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math></b>	<b>Restbaryt <math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math></b>
0	0.512553863	0.709139	-
60	-	0.708945	-
90	-	0.708756	0.708772
120	-	0.708417	-
150	0.512548036	0.708182	-
180	-	0.708182	-
300	0.512482613	0.708497	-
420	-	0.708687	-
540	-	0.708819	-
600	0.512530118	0.708797	0.708813

<b>SL37-1</b>				
<b>Tiefe [cm]</b>	<b><math>^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}</math></b>	<b><math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math></b>	<b>Restbaryt <math>\text{d}^{34}\text{S}</math></b>	<b><math>\text{d}^{18}\text{O}</math></b>
10	-	-	22.60	9.70
30	0.512916182	0.709057	-	-
135	-	-	21.90	11.20
165	-	-	-	20.40
215	-	-	55.00	17.30
270	0.512764777	0.708885	-	-
320-325	-	-	21.20	10.10
440	-	-	23.30	11.70
535-540	-	-	24.10	12.30
510	0.512515977	0.708920	-	-

<b>HYC36-1</b>		
<b>Tiefe [cm]</b>	<b><math>^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}</math></b>	<b><math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math></b>
0	0.512538935	0.707126
50	-	0.707571
100	-	0.707964
150	0.512493533	0.708223
250	-	0.708013
400	-	0.708398
500	0.512490822	0.708338



**Tab. 9-7:** Isotopenanalysen an gedregdgen Baryten von den Stationen DR35 und DR36.

<b>DR35</b>					
<b>Baryt-Probe</b>	<b>d34S-SO4</b>	<b>d18O-SO4</b>	<b>87Sr/86Sr</b>	<b>226Ra-Aktivität [dpm/g]</b>	<b>226Ra [g/g Probe]</b>
DR35-1(1)	33.75	-			
DR/35-1(2)	30.97	-			
DR35-3(1)	35.19	9.1			
DR35-3(2)	30.26	12.9			
DR35-3(3)	30.57	12.3			
DR35-4(1)	29.13	11.3	0.708741		
DR35-4(2)	29.23	8.7	0.708648		
DR35-4(3)	31.91	10.3	0.708664	22.023	1.00E-11
DR35-6(1)	40.87	-			
DR35-6(2)	40.19	-			
DR35-7(1)	28.41	12.4			
DR35-7(2)	26.47	12.1			
DR35-7(3)	31.49	8.4			
DR35-7(4)	23.47	8.5			
DR35-10(1)	32.62	-			
DR35-10(2)	35.96	-			
DR35-11(1)	28.66	-			

<b>DR36</b>			
<b>Baryt-Probe</b>	<b>d34S-SO4</b>	<b>d18O-SO4</b>	<b>87Sr/86Sr</b>
DR36-1(1)	21.00	9.6	0.708830
DR36-1(2)	27.30	10.8	0.708735
DR36-1(3)	24.70	9.0	0.708656
DR36-1(4)	33.70	15.9	0.708684
DR36-1(5)	33.60	15.4	0.708643
DR36-1(6)	33.00	13.6	0.708654
DR36-4(1)	27.70	-	
DR36-4(2)	31.22	-	
DR36-4(3)	22.89	-	
DR36-5(1)	29.19	13.1	0.708650
DR36-5(2)	33.21	15.4	0.708638
DR36-5(3)	34.95	15.9	0.708589
DR36-12(1)	24.55	12.0	
DR36-12(2)	29.62	13.3	
DR36-12(3)	30.86	10.8	
DR36-12(4)	32.35	13.5	
DR36-12(5)	34.61	10.8	
DR36-13(1)	23.72	-	
DR36-13(2)	21.91	-	
DR36-13(3)	25.85	-	
DR36-13(4)	27.15	-	
DR36-13(5)	23.97	-	
DR36-14(1)	26.80	11.7	
DR36-14(2)	38.64	14.6	
DR36-15(1)	46.81	-	
DR36-15(2)	34.88	-	

**Tab. 9-8:** Sedimentbeschreibung der Kerne SL32-2, HYC36-1 und SL37-1 nach *Derkachev* [persönliche Mitteilung].

## SL32-2

<b>Tiefe / cm</b>	<b>Beschreibung</b>
0–5	Mischung aus Ton, Silt und Sand mit Barytfragmenten ( 3–4 cm), dunkelbrauner Horizont.
5–12	Barytschutt (6–7 cm) in brauner sandig-siltigen toniger Matrix.
12–23	Dito, dunkelgrün-graue Ablagerung mit einzelnen Hydrotroilitlinsen.
23–64	Fragile Barytfragmente von weißer bis gelblicher Färbung. Matrix besteht hauptsächlich aus feinem (<0,1 mm) Barytschutt und separaten Barytkristallen.
64–104	Siltiger Ton mit vereinzelt Barytfragmenten. Zunahme der Barytfragmente bei 90–94 und 100–104 cm.
104–117	Turbiditlage: dunkelgraue feine Sand- und Siltlagen von etwa 1 mm Mächtigkeit angereichert mit organischem Detritus.
117–118	Anhäufung von dünnen Karbonat-Barytkrusten.
118–123	Siltiger Ton, graue Lagen mit teilweise sandigem Anteil und einem Anteil von authigenen Baryten (dünne Krusten, röhrenartiges Wachstum u.s.w.).
123–200	Dito, sowie karbonatisch-barytische Präzipitate (vor allem bei 123–150 cm) und vereinzelt Barytfragmente (3–4 cm).
200–210	Sehr dichte Karbonat- und Barytkrusten.
210–217	Ton, graue Lage mit kleinem Anteil von sandigen Partikeln.
217–270	Siltiger Ton, dunkelgrau mit kleinem Anteil von sandigen Partikeln, dünne Kalzium-Baryt-Konkretionen (1–13 cm) bei 217 cm, Barytfragmente bei 234 cm.
270–277	Ton, graue Lage mit kleinem Anteil von sandigen Partikeln, Kalzium-Konkretionen bei 275 cm.
277–279	Erhöhter Anteil an feinen Barytfragmenten.
279–310	Siltiger Ton, dunkelgrau mit wenig sandigen Partikeln und geringem Anteil an Barytfragmenten (bis 2 cm).
310–362	Dito, mit vereinzelt Barytröhren (bei 320–325 cm) und höhere Anteil an Barytfragmenten.
362–369	Turbiditlage unter homogenem dunkelgrauen Ton, bei 368-369 cm dünne Sandlagen (0,3–0,5 cm).
369–371	Siltiger Ton, ähnelt Horizont 310–362 cm.
371–372	Vulkanische Aschelage K2.
372–410	Siltiger Ton mit einem hohem Sandanteil, dunkelgrau, mittelstark verdichtet.
410–544	Dito, mit Anteil an Barytfragmenten (bis 8 cm), separate Fragmente von kalzitischen Krusten.
544–625	Dito, aber mit weniger Barytfragmenten, bei 560, 585 und 595 cm Karbonatkrusten.

## HYC36-1

<b>Tiefe / cm</b>	<b>Beschreibung</b>
0–104	Siltiger Sand, mittelmäßig verdichtet, dunkelgraugrün, bei 88–90 cm dunkler aufgrund eines erhöhten Anteils an organischem Material, geringer Anteil an Flintsteinen und Kiesel.
104–151	Sandiger Silt, mittelstark verdichtet, dunkelgraugrün.
151–152	Vulkanische Aschelage K2.
152–390	Sandiger Silt, dunkelgraugrün, mit seltenen Hydrotroiliteinschlüssen oder insen bei 179–180, 185–190 und 265–280 cm, geringer Anteil an Flintsteinen und Kiesel.
390–462	Sandig-siltig-toniges Mischsediment, dicht, dunkelgraugrün, mit einem großem Anteil an sandigen Fragmenten, geringer Anteil an Flintstein und Kiesel, schwarze Hydrotroilitlinsen und - einschlüsse, Karbonat-Konkretionen (3–9 cm) und geringer Anteil an Barytröhren bei 395-400, 405-416, 425, 435, 437 und 455-460 cm.
462–503	Sandig-siltig-toniges Mischsediment, dicht, geringer Anteil an schwarze Hydrotroilitlinsen und - einschlüssen.

SL37-1

<b>Tiefe / cm</b>	<b>Beschreibung</b>
0–33	Barytschutt, Sand, Barytfragmente, hoher Wassergehalt, hellgrau.
33–75	Grober Sand, Barytschutt, grüngrau.
77–100	Unsortierte sandig-siltig-tonige Barytmischung, grau-grün.
100–128	Barytschutt und Sand, <i>Calyptogena</i> -Schalen bei 120 cm.
128–140	Siltiger Sand.
140–202	Mischung aus siltigem Sand und Barytschutt, dunkelgrüngrau.
202–208	Harte Karbonatkruste, hellgrau.
208–221	Schutt, grobe Sand und Baryt-Mischung, hellgrau.
221–229	Toniger Silt.
229–258	Schutt, grobe sandig-siltige Baryt-Mischung, grüngrau, <i>Calyptogena</i> -Schalen.
258–280	Siltiger Ton mit Barytschutt vermischt, dunkelgrüngrau.
280–330	Schutt, grobe sandig-siltige Baryt-Mischung, grüngrau, <i>Calyptogena</i> -Schalen bei 305 cm.
330–342	Baryt, sandiger Silt.
342–344	Vulkanische Aschelage K2.
344–385	Baryt, tonig-sandiger Silt, bläulichgrau.
385–400	Mischung aus Barytschutt und Sand, grüngrau.
400–418	Baryt, sandiger Silt.
418–456	Baryt, tonig-sandiger Silt, bläulichweiß.
456–495	Unsortierte sandig-siltig-tonige Mischung mit Barytschutt, <i>Calyptogena</i> -Schalen bei 490 cm, grauolivgrün bis dunkelgrüngrau.
495–570	Barytschutt, grober Sand und Barytfragmente, <i>Calyptogena</i> -Schalen bei 520 und 570 cm, grüngrau.
570–600	Grober Sand mit Barytschutt.